

Tomi Karhukorpi

**METALLI-ILMAPÄÄSTÖMITTAUKSET
PROSESSITEOLLISUUDESSA**

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Huhtikuu 2018**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

| | | |
|--|------------------------------|----------------------------------|
| Centria-ammattikorkeakoulu | Aika Huhtikuu 2018 | Tekijä Tomi Karhukorpi |
| Koulutusohjelma Kemiantekniikka | | |
| Työn nimi METALLI-ILMAPÄÄSTÖMITTAUKSET PROSESSITEOLLISUUDESSA | | |
| Työn ohjaaja Laura Rahikka | | Sivumäärä 52 |
| Työelämäohjaaja Jyri Lepistö | | |
| <p>Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Freeport Cobalt Oy. Työn tavoitteena oli perehtyä ilmapäästömittausten suorittamiseen sekä niihin liittyviin standardeihin, lainsäädäntöön ja lupa-asioihin. Työn avulla saatiin myös koottua Freeport Cobalt Oy:n metalli-ilmapäästömittausten suorittamista koskeva informaatio yhteen paikaan.</p> <p>Työn aiheena oli käsitellä ilmapäästömittausten suorittamista metallipäästöjen osalta kemiallisessa prosessiteollisuudessa. Käsiteltävinä asioina olivat muun muassa ilmapäästömittauksiin vaikuttavat lainsäädäntö, ympäristölupa-asiat sekä standardit. Ilmapäästömittauksissa tarvittava laitteisto sekä mittauskohteen vaatimukset kuuluivat myös käsiteltäviin aiheisiin. Mittausten suorittamista käsiteltiin tarkasti valmistelevista toimenpiteistä näytteenoton kautta aina analysointiin, laskentaan ja tulosten raportointiin asti.</p> <p>Lähdemateriaali oli enimmäkseen aihetta määritteleviä standardeja sekä näitä soveltavia alan ohjeistuksia. Näiden lisäksi työn tietoperustaan kuului muun muassa muutamia lainsäädännöllisiä asiakirjoja sekä työn toimeksiantajan sisäisiä dokumentteja. Tämä opinnäytetyö toteutettiin kirjallisuustutkielmana.</p> | | |
| Asiasanat Ilmapäästömittaus, ilmapäästöt, metallipäästöt | | |

ABSTRACT

| | | |
|---|---------------------------|----------------------------------|
| Centria University of Applied Sciences | Date April 2018 | Author Tomi Karhukorpi |
| Degree programme Chemical engineering | | |
| Name of thesis METAL AIR EMISSION MEASUREMENTS IN PROCESS INDUSTRY | | |
| Instructor Laura Rahikka | | Pages 52 |
| Supervisor Jyri Lepistö | | |
| <p>This thesis was commissioned by Freeport Cobalt Oy. The object of this thesis was to get acquainted with carrying out air emission measurements and discuss standards, legislation and permit issues that concern air emission measurements. Also, all the information of Freeport Cobalt Oy concerning metal air emission measurements was gathered into one document during the thesis work.</p> <p>The subject of the thesis was to go through metal air emission measurements in chemical process industry. Issues covered included, among others, standards, legislation and environmental permit issues that concern air emission measurements. The measurement equipment and the requirements for measurement sections and sites were also discussed. The measurement procedure was presented in detail from preparatory actions and sampling into analyzing, calculating and reporting of results.</p> <p>The sources used were mostly standards and instructions applying the standards that concern the topic. In addition, information from some legislative documents and internal documents of Freeport Cobalt Oy were used. This thesis was completed as a literary study.</p> | | |
| Key words Air emission measurement, air emissions, metal emissions | | |

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

| | |
|--------------------------------|---|
| AAS | Atomiabsorptiospektrometri |
| Absorptio | Kaasumaisen aineen sitoutuminen nesteeseen |
| Adsorptio | Nesteen tai kaasun sitoutuminen kiinteään aineen pintaan |
| Akkreditointi | Akkreditointielimen antama todistus toimijan pätevyydestä ja toiminnan vaatimuksenmukaisuudesta |
| Analyytti | Analyysillä määritettävä aine tai yhdiste |
| BAT | Best available technique |
| BAT-AEL | BAT-associated emissions level |
| BREF | BAT reference document |
| Dekantointi | Näytteen kaataminen astiasta toiseen |
| GUM | Guide to the expression of uncertainty in measurement |
| Gravimetrinen määrittäminen | Pölyn määrä kaasussa määritetään punnitsemalla suodatinnäyte |
| ICP-MS | Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometri |
| ICP-OES | Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri |
| In-stack | Näytteenottotapa, jossa suodatinkotelo on kanavan sisällä suuttimen ja sondin välissä |
| Isokineettinen näytteenotto | Näytteenotto, jossa näytekaasun virtausnopeus suuttimen kärjessä poikkeaa kaasun virtausnopeudesta kanavassa korkeintaan -5 % tai + 15 %. |
| Kvantitatiivinen määrittäminen | Analyytin määrä määritetään analyysien avulla pitoisuudeksi tai absoluuttiseksi määräksi |
| Kontaminaatio | Epäpuhtaus näytteessä |
| m-% | Massaprosenttiosuus |
| Mittauskohde | Kohde, josta päästömittausnäyte otetaan |
| Mittaustaso | Mitattavan kanavan leikkaava kuviteltu taso |
| Mittausyhde | Mitattavan kanavan yhde, jonka kautta sondi asetetaan kanavaan |
| NFM-BREF | Non-ferrous metal BREF |
| NTP | Normal temperature and pressure |
| NTP-olosuhteet | Lämpötila 273,15 K, ilmanpaine 101,325 kPa |

| | |
|-------------|--|
| Out-stack | Näytteenottotapa, jossa suodatinkotelo on kanavan ulkopuolella sondin jälkeen |
| Pitot-putki | Pitot-putkella voidaan mitata virtaavan kaasun staattista ja kokonaispainetta, ja näiden erotuksen perusteella voidaan laskea kaasun virtausnopeus. |
| PTFE | Polytetrafluorieteeni eli Teflon |
| ROM | Reference document on the general principles of monitoring |
| Rotametri | Virtausosoitin kaasuille ja nesteille. Alhaalta ylöspäin menevän virtauksen noste kannattelee rotametrin uimuria, jonka sijainnista ja rotametrin asteikosta voidaan tulkita kaasun tai nesteen virtausnopeus. |
| Sondi | Lämmitetty tai lämmittämätön putki, jonka läpi näytelinja menee. |
| Standardi | Standardoimiselimien hyväksymä menetelmä tai toimintatapa |
| Suutin | Sondin kärki |

**TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS**

| | |
|---|-----------|
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 METALLIPÄÄSTÖMITTAUKSET | 2 |
| 2.1 Päästömittauksia määrittelevät asiakirjat | 2 |
| 2.1.1 Ympäristönsuojelulaki | 2 |
| 2.1.2 Ympäristölupa | 3 |
| 2.1.3 Euroopan unionin säädökset | 4 |
| 2.2 Päästömittauksia määrittelevät standardit | 5 |
| 2.3 Päästömittausten akkreditointi | 8 |
| 3 ILMAPÄÄSTÖMITTAUSLAITTEISTO | 10 |
| 3.1 Pitot-putket | 11 |
| 3.2 Sondi ja suutin | 14 |
| 3.3 Suodatin ja suodatinpesä | 16 |
| 3.4 Kaasunpesupullot | 17 |
| 3.5 Kaasun kuivaus | 18 |
| 3.6 Imulaitteisto | 20 |
| 3.7 Muut laitteet | 21 |
| 3.8 Mittalaitteiden kalibrointi | 22 |
| 4 MITTAUSPAIKAT | 23 |
| 4.1 Mittaustaso ja –yhde | 23 |
| 4.2 Mittauskohteet ja –olosuhteet | 26 |
| 5 MITTAAMINEN | 28 |
| 5.1 Valmistelevat toimenpiteet | 28 |
| 5.2 Virtausnopeuden mittaaminen ja tilavuusvirran määrittäminen | 29 |
| 5.3 Näytteenotto | 32 |
| 5.4 Näytteiden käsittely | 35 |
| 5.5 Analysointi | 37 |
| 5.5.1 Toteamisraja | 38 |
| 5.5.2 Määritysraja | 39 |
| 5.6 Tulosten laskeminen | 39 |
| 5.7 Kokonaisepävarmuuden määrittäminen | 44 |
| 5.8 Tulosten raportointi | 46 |
| 6 YHTEENVETO | 48 |
| LÄHTEET | 50 |
| KUVAT | |
| KUVA 1. Päävirtainen ja sivuvirtainen isokineettinen näytteenottolaitteisto | 7 |
| KUVA 2. Esimerkki ilmapäästömittauslaitteistosta | 10 |
| KUVA 3. L-pitot ja S-pitot putket | 13 |

| | |
|---|----|
| KUVA 4. Päästömittaussondi | 15 |
| KUVA 5. Kaasunpesupullot, kaasun virtaussuunta oikealta vasemmalle | 17 |
| KUVA 6. Silikageelipullo | 19 |
| KUVA 7. Imulaitteisto, jossa on yhdistetty pumppu, kaasukello ja virtauksen säätö | 20 |
| KUVA 8. Havainnekuva umpilaipallisen mittausyhteen rakenteesta | 24 |
| KUVA 9. Esimerkki mittauspaikasta ja –yhteestä | 25 |
| KUVA 10. Mittauspisteet pyöreässä kanavassa | 30 |
| KUVA 11. Mittauspisteet suorakulmaisessa kanavassa | 31 |

KUVIOT

| | |
|---|----|
| KUVIO 1. Kalanruotokaavio, jossa esimerkkejä metalli-ilmapäästömittausten mahdollisista epävarmuuslähteistä | 45 |
|---|----|

TAULUKOT

| | |
|--|----|
| TAULUKKO 1. Tärkeimmät metalli-ilmapäästömittauksissa sovellettavat standardit | 6 |
| TAULUKKO 2. Kertoimet mittauspisteiden etäisyyksille kanavan seinämästä | 32 |
| TAULUKKO 3. Laskukaavoissa käytetyt lyhenteet, yksiköt ja arvot | 40 |

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön aiheena on metalli-ilmapäästöjen mittaaminen kemiallisessa prosessiteollisuudessa. Työn tarkoituksena on luoda yleinen katsaus päästömittaamiseen, sekä koota yhteen työn tilaajan Freeport Cobalt Oy:n informaatio ilmapäästömittausten suorittamiseen liittyen. Lisäksi tämän opinnäytetyön tekeminen on osa perehdyttämistäni uuteen tehtävään, jossa olen vastuussa muun muassa Freeport Cobalt Oy:n sisäisten ilmapäästömittausten suorittamisesta.

Ilmapäästömittausten tekemisen taustalla ovat ympäristölupien ja lainsäädännön asettamat tarkkailuvaatimukset. Päästömittausten tuloksia käytetään päästölaskennassa. Itse mittausten suorittamista ja näytteiden analysointia määrittelevät erilaiset standardit, joita joudutaan usein soveltamaan mittauskohteesta riippuen. Työn menestyksekkäs suorittaminen vaatii kokemusta ja runsasta perehtymistä standardeihin, lupa-asioihin ja EU:n asettamiin ympäristönsuojeluun liittyviin vaatimuksiin. Työssä kuvataan sellaiset päästömittausmenetelmät ja -laitteet, jotka ovat relevantteja kemiallisen prosessiteollisuuden metalli-ilmapäästöjen mittaamisessa.

Freeport Cobalt Oy valmistaa Kokkolan tuotantolaitoksellaan kobolttipulvereita ja -kemikaaleja käytettäväksi muun muassa pulverimetallurgisissa sovelluksissa sekä kemiallisten katalyyttien ja ladattavien akkujen valmistuksessa. Tehdas on perustettu vuonna 1968, ja se työllistää noin 420 ihmistä. Freeport Cobalt Oy on nykyään osa Freeport-McMoRan -konsernia.

2 METALLIPÄÄSTÖMITTAUKSET

Ilmapäästömittauksia tehdään muun muassa viranomaisvaatimusten täyttämiseksi ja puhdistusprosessien toiminnan varmistamiseksi. Päästöjä mitataan sekä ilma- että vesipäästöjen osalta, mutta niiden seuranta on luonteeltaan erilaista, sillä vesistöön johdettuja päästöjä seurataan lähes poikkeuksetta joko jatkuvatoimisesti tai päivittäisillä kerta- tai kokoomanäytteillä. Näytteenotto vesifaasista on kaasufaasiin verrattuna olennaisesti yksinkertaisempaa.

2.1 Päästömittauksia määrittelevät asiakirjat

Velvoite päästöjen seurantaan tulee ympäristönsuojelulaista. Yleisen selvilläolovelvollisuuden lisäksi laissa määrätään ympäristöluvan hakemisesta, antamisesta sekä valvomisesta. Ympäristövaikutusten arviointimenettelystä (YVA) on annettu oma lakinsa. Ympäristövaikutusten arvioinnissa arvioidaan toiminnan vaikutukset ympäristöön ja selvitetään toimia päästöjen ja riskien pienentämiseksi. Ympäristöluvassa toiminnanharjoittajalle voidaan antaa päästörajat. Toiminnanharjoittaja on itse vastuussa ympäristöluparajojen noudattamisesta ja päästömittausten teettämisestä. Yleensä toiminnanharjoittajia veloitetaan käyttämään ulkopuolista toimijaa ainakin osassa mittauksista. (Ympäristönsuojelulaki 2014; Laki ympäristövaikutusten arvioinnista 2017.)

2.1.1 Ympäristönsuojelulaki

Ympäristönsuojelulailla (527/2014) säädetään ympäristönsuojelutoimista teollisessa ja muussa toiminnasta, josta aiheutuu tai saattaa aiheutua ympäristön pilaantumista. Lakia sovelletaan myös kaikkeen toimintaan, jonka seurauksena syntyy jätettä, sekä jätteen käsittelyyn. Ympäristönsuojelulaki määrittelee päästöksi ihmisen toiminnasta aiheutuvan

aineen, melun, värinän, säteilyn, valon, lämmön tai hajun päästämisen, johtamisen tai jättämisen ilmaan, veteen tai maaperään. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

Päästöraja-arvon laki määrittelee laimentamattomaksi päästön arvoksi, jota ei saa ylittää, ja jonka arvo ilmaistaan kokonaismääränä, pitoisuutena tai prosenttiosuutena. Laissa säädetään myös muun muassa ympäristöluvan sisällöstä ja lupamenettelyistä, tarkkailu- ja selvilläolovelvoitteista, viranomaisten ja toiminnanharjoittajien vastuista ja rooleista sekä BAT-puhdistustekniikoista. Ympäristöluvan sisältöön kuuluvat muun muassa määräykset päästöistä sekä niiden raja-arvoista, ehkäisemisestä ja tarkkailusta. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

2.1.2 Ympäristölupa

Ympäristöluvan antaa aluehallintovirasto tai kunnan ympäristöviranomainen. Yleisiä valvontaviranomaisia ovat elinkeino-, liikenne ja ympäristökeskus sekä kunnan ympäristönsuojeluviranomainen. ELY-keskus toimii myös ympäristövaikutusten arviointimenettelyn yhteysviranomaisena. Myös Suomen ympäristökeskus ja Turvallisuus- ja kemikaalivirasto ovat toimivaltaisia viranomaisia esimerkiksi otsonikerrosta heikentäviin aineisiin ja orgaanisiin liuottimiin liittyvissä asioissa. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

Ympäristölupa vaaditaan toimintaan, joka aiheuttaa ympäristön pilaantumisen vaaraa. Lupahakemuksessa tulee selvittää toiminta ja sen vaikutukset. Jos hakemus koskee ympäristövaikutusten arviointimenettelystä annetun lain (252/2017) mukaista toimintaa, tulee arviointiselostus liittää osaksi ympäristölupahakemusta. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

Ympäristöluvassa annetaan määräykset päästöistä, päästöjen raja-arvoista, päästöjen ehkäisemisestä ja rajoittamisesta sekä päästöpaikan sijainnista. Luvassa annetaan myös määräykset maaperän ja pohjavesien pilaantumisen estämisestä, jätteistä ja niiden

määrän ja haitallisuuden vähentämisestä, toimista poikkeustilanteissa, toimista toiminnan lopettamisen jälkeen sekä mahdollisista muista toimista, joilla ehkäistään tai vähennetään ympäristön pilaantumista tai sen vaaraa. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

BAT-tekniikoista eli parhaasta käyttökelpoisesta tekniikasta säädettäessä otetaan huomioon muun muassa päästöjen laatu, määrä ja vaikutus, päästöjen ehkäisemisen ja rajoittamisen kustannukset ja hyödyt sekä teollisessa mittakaavassa käytössä olevat menetelmät päästöjen hallitsemiseksi ja rajoittamiseksi. BAT-tekniikaksi voidaan määrittää vain sellainen teknologia, joka on yleisesti saatavissa, sovellettavissa kyseiseen kohteeseen ja sen vaikutuksista on tutkittua tietoa. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

Ympäristöluvassa annetaan määräykset myös päästöjen tarkkailun taajuudesta ja mittausmenetelmistä sekä päästöjen raportoinnista. Toiminnanharjoittajaa voidaan myös velvoittaa tekemään erillinen suunnitelma päästöjen tarkkailusta. Ympäristöluvassa päästöjen tarkkailu voidaan myös määrätä toteutettavaksi yhteistarkkailuna muiden saman alueen toimijoiden kanssa. (Ympäristönsuojelulaki 2014.)

2.1.3 Euroopan unionin säädökset

Marraskuun 24. päivänä 2010 annettu direktiivi 2010/75/EU vaati tehtäväksi selvitykset parhaasta mahdollisesta tekniikasta päästöjen rajoittamiseksi koskien pilaantumista aiheuttavaa teollista toimintaa. Direktiivissä yhtenäistettiin teollisesta tuotannosta aiheutuvan ympäristön pilaantumisen ehkäisyyn ja vähentämiseen liittyviä säädöksiä. BAT-vertailudokumentit eli BREF:it, joiden yhtenä osana ovat BAT –päätelmät, laaditaan sidosryhmien kanssa. Direktiivissä veloitetaan ottamaan BAT-päätelmät kansallisesti ympäristölupaehtojen lähtökohdaksi, eli ympäristölupien päästöjen raja-arvojen tulisi olla tasolla, jota normaaleissa toimintaolosuhteissa ei ylitetä parasta mahdollista tekniikkaa käyttämällä. Nämä arvot on annettu BAT-päätelmissä BAT-AEL -arvoina. (Direktiivi teollisuuden päästöistä 2010.)

BREF-dokumenttien ja direktiivin tukena on olemassa niin sanottu ROM-asiakirja, jossa selvitetään toimintatapoja ja kerrotaan menetelmistä päästöjen tarkkailussa ja niiden raportoinnissa. Tarkkailun, eli näytteenoton, analysoinnin ja raportoinnin peruseriaatteet ovat samat kaikille teollisuuden aloille. ROM-asiakirjassa kuvataan myös vaihtoehtoisia tapoja päästöjen tarkkailuun, esimerkiksi laskennallisesti prosessiseurantaan tarkoitettujen suureiden kautta. ROM ohjeistaa myös, että päästöjen tarkkailun menetelmät ja muut vaatimukset on esitettävä ympäristöluvassa päästöjen raja-arvojen yhteydessä. (European Commission 2003.) ROM-asiakirjasta tullaan julkaisemaan lähiaikoina uusi versio, sillä vuonna 2017 on julkaistu uuden version viimeinen luonnos (European Commission 2017).

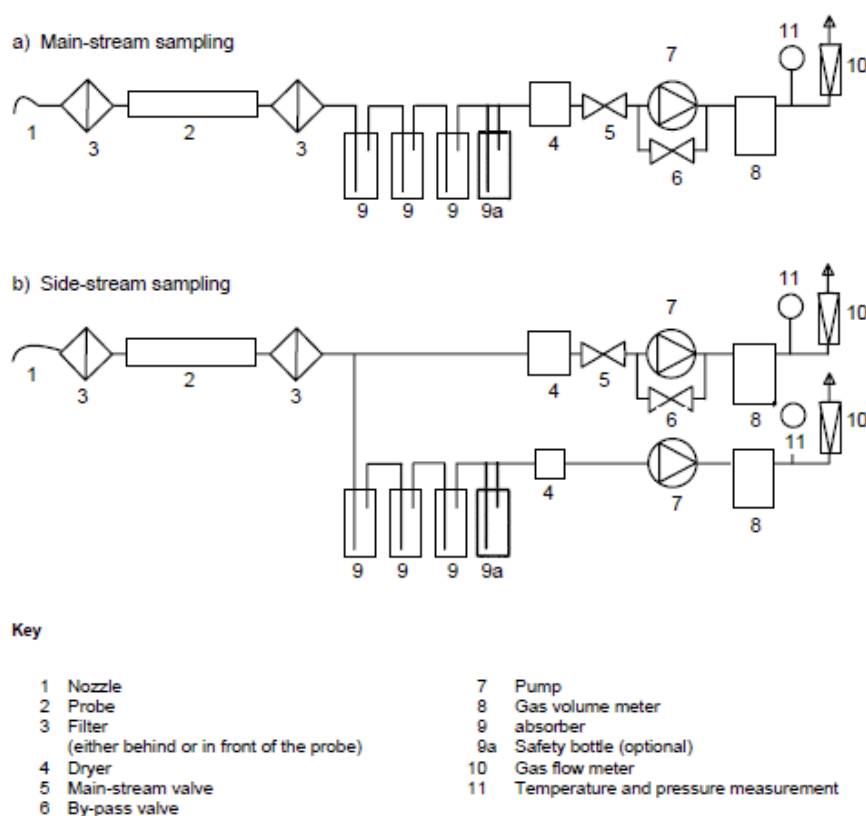
2.2 Päästömittauksia määrittelevät standardit

Ilmapäästömittausten suorittamista käsitteleviä standardeja on useita, kuten taulukosta 1 voi huomata. Suurin osa näistä on yleiseurooppalaisia EN-standardeja, jotka on vahvistettu Suomessa kansallisiksi standardeiksi. Metalli-ilmapäästömittausten kannalta tärkeimmät standardit ovat SFS-EN 13284-1 ja SFS-EN 14385. Ensiksi mainitussa standardissa ohjeistetaan hiukkasnäytteenotto ja hiukkaspitoisuuden määrittäminen gravimetrisesti. Jälkimmäisessä kuvataan menetelmät kokonaismetallikonsentraation määrittämiseksi. Gravimetriseen määrittämiseen verrattuna kokonaismetallipitoisuutta mitattaessa näytteenottolaitteistossa on lisäksi mukana myös kaasunpesupullot. Gravimetrisessä menetelmässä näytettä kerätään vain suodattimelle. Kuitenkin standardissa SFS-EN 13284-1 kuvatut näytteenottomenetelmät ja –käytännöt pätevät muilta osin standardin SFS-EN 14385 mukaiseen näytteenottoon. Kuvassa 1 on kuvattu standardin mukainen näytteenottolaitteisto sekä ilman sivuvirtaa että sivuvirtaisena. (SFS-EN 13284-1; SFS-EN 14385)

TAULUKKO 1. Tärkeimmät metalli-ilmapäästömittauksissa sovellettavat standardit

| Standardi | Nimi | Julkaisija | Sovelttaminen metalli-ilmapäästömittauksissa |
|---------------------------|--|---------------|---|
| SFS 5624 | Ilmansuojelu. Päästöt. Savukaasun tilan määrittäminen. | SFS | Kaasukoostumuksen määrittäminen |
| SFS-EN 13284-1 | Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Part 1: Manual gravimetric method. | CEN, SFS | Suodatinnäytteen ottaminen, tilavuusvirran määrittäminen, yleiset näytteenotokäytännöt |
| SFS-EN 14385 | Stationary source emissions. Determination of the total emissions of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V. | CEN, SFS | Absorptionnäytteen ottaminen, näytteiden analysointi ja metallien kokonaiskonsentraation määrittäminen. |
| SFS-EN 14790 | Stationary source emissions. Determination of the water vapour in ducts. | CEN, SFS | Vesihöyryn määrän määrittäminen. |
| SFS-EN 15359 | Air quality. Measurement of stationary source emissions. Requirements for measurement sections and sites for the measurement objective, plan and report. | CEN, SFS | Ilmapäästömittauskohteiden vaatimukset sekä mittausten suunnittelun ja raportoinnin vaatimukset. |
| SFS-EN ISO 16911-1 | Stationary source emissions. Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts. Part1: Manual reference method. | ISO, CEN, SFS | Kaasun virtausnopeuden ja tilavuusvirran määrittäminen kanavassa. |

| Standardi | Nimi | Julkai- sija | Soveltaminen metalli-ilma- päästömittauksissa |
|-----------------------------|---|---------------------|--|
| SFS-EN ISO 20988 | Air quality. Guidelines for estimating measurement uncertainty. | ISO, CEN, SFS | Kokonaisepävarmuuden määrittäminen. |
| ISO 5725-2 | Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method | ISO | Mittaus- ja analysointimenetelmien tarkkuuden ja toistettavuuden määrittäminen. |



KUVA 1. Päävirtainen ja sivuvirtainen isokineettinen näytteenottolaitteisto (SFS-EN 14385)

Standardi SFS-EN 14385 määrittelee menetelmät tiettyjen metallien kokonaismassakonsentraation määrittämiseksi prosessista ulos johdettavista kaasuista. Näihin metalleihin kuuluvat esimerkiksi koboltti ja nikkeli, muut metallit ovat nähtävissä taulukossa 1. Standardi on laadittu lähinnä jätteenpolttolaitoksia varten, mutta sen kuvaamat menetelmät sopivat myös muiden teollisuuden alojen metalli-ilmapäästöjen mittaamiseen. (SFS-EN 14385) Standardin SFS-EN 14385 mukainen päästömittausmenetelmä on NFM-BREF-dokumentin vaatimukset täyttävä menetelmä koboltti-ilmapäästöjen seurantaan kobolttin ja nikkelin tuotannossa (Cusano, Farrell, Gonzalo, Remus, Roudier & Sancho 2016).

Kolmas olennainen standardi metalli-ilmapäästömittauksiin liittyen on SFS-EN 15259. Kyseisessä standardissa kuvataan mittauspaikkojen, -tasojen ja -yhteiden sekä mittaussuunnitelmien ja -raporttien vaatimukset. (SFS-EN 15259). Lisäksi standardi vesihöyryn määrän määrittämisestä (SFS-EN 14790), standardi kaasun virtausnopeuden ja tilavuusvirran määrittämisestä kanavassa (SFS-EN ISO 16911-1), standardi ilmanlaadun mittausten kokonaisepävarmuuden määrittämisestä (SFS-EN ISO 20988) sekä standardi mittausmenetelmien toistettavuudesta ja tarkkuudesta (ISO 5725-2) ovat hyviä tuntea. Myös muita ilmapäästömittauksiin liittyviä standardeja on olemassa useita, mutta ne liittyvät manuaalisesti suoritettavaan metallipäästöjen näytteenottoon vähemmän tai eivät ollenkaan. Niiden aiheina ovat esimerkiksi kaasumaisten päästöjen mittaaminen, saavukaasun tilan määrittäminen sekä jatkuvatoimisten mittauslaitteiden laadunvarmistus.

2.3 Päästömittausten akkreditointi

Akkreditoinnilla tarkoitetaan toimijan pätevyyden toteamista. Akkreditointi perustuu kansainvälisiin kriteereihin, joiden avulla toimijan pätevyys voidaan luotettavasti todeta. Arviointiprosessissa tulee osoittaa, että toimija täyttää akkreditointivaatimuksena olevan standardin vaatimukset esittämälläan pätevyysalueella. Akkreditointi on käytännössä

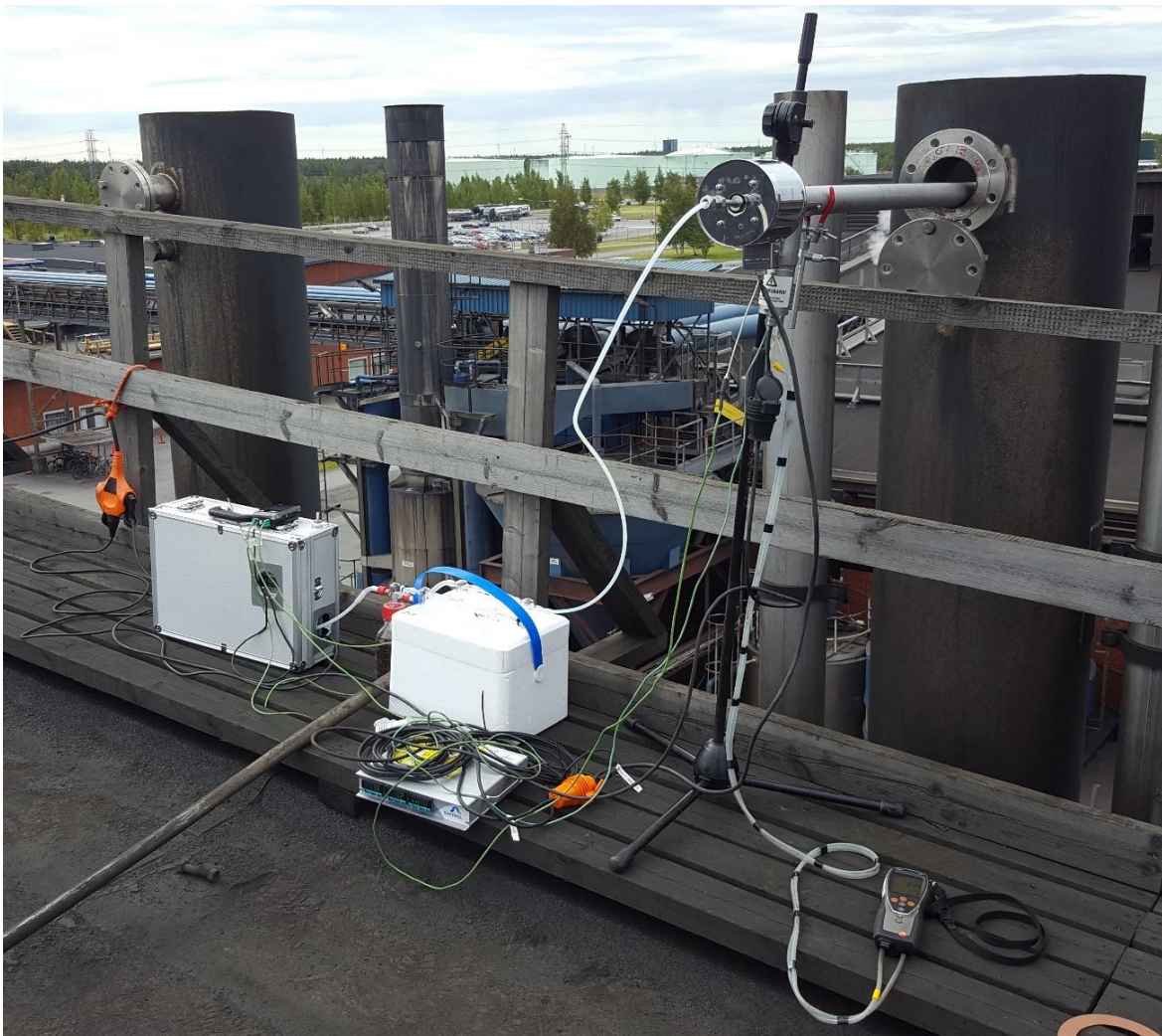
todistus toimijan osaamisesta ja toiminnan laadusta sekä luotettavuudesta. (FINAS 2016.)

Standardissa SFS-EN ISO/IEC 17025 kuvataan testaus- ja kalibrointilaboratorioiden yleiset pätevyysvaatimukset. Tätä standardia käytetään yleisesti laboratorioiden akkreditointien vaatimuksena. Standardissa kuvataan muun muassa vaatimukset laboratorion näytteenotto-, testaus- ja kalibrointiprosesseista sekä johtamis- ja laadunhallintajärjestelmistä. Standardi määrittelee laboratoriksi toimijan, joka suorittaa kalibrointeja, analysointeja ja/tai näytteenottoja. Näytteenoton tulee liittyä välittömästi laboratorion suorittamaan testaus- tai kalibrointitoimintaan. (SFS-EN ISO/IEC 17025.)

Ilmapäästömittauksille voi hakea akkreditointia esimerkiksi standardin tai standardia soveltavan sisäisen menetelmäohjeen näytteenotto- ja/tai analyysimenetelmälle. Toiminnanharjoittaja voi itse määrittää toiminta-alueen, jolle hakee akkreditointia. (FINAS 2016.) Ilmapäästömittausmenetelmille on standardeissa annettu olosuhteet, jolloin standardi on voimassa, esimerkiksi SFS-EN 14385:n olosuhdevaatimuksena on muun muassa vesihöyryn tilavuusosuus, jonka tulee olla välillä 10-35 % (SFS-EN 14385). Tällöin standardimenetelmälle myönnetty akkreditointi on voimassa näissä samoissa olosuhteissa (FINAS 2016).

3 ILMAPÄÄSTÖMITTAUSLAITTEET

Ilmapäästömittausten suorittamiseen tarvitaan runsaasti laitteita. Mittauspaikkojen ollessa yleensä haasteellisissa paikoissa, kuten katoilla ja piippujen yläosissa, vaaditaan mittajilta hyvää fyysistä kuntoa kaikkien välineiden siirtämiseen paikasta toiseen. Runsas välineiden liikuttelu tarkoittaa myös sitä, että myös välineiden ja laitteiden kuljettamiseen tarvitaan paljon varusteita, kuten laukkuja ja laatikoita.



KUVA 2. Esimerkki ilmapäästömittauslaitteistosta (Freeport Cobalt Oy 2017)

Standardin SFS-EN 14385:n mukaiseen näytteenottoon tarvittava laitteisto koostuu yleensä seuraavaista osista: Pitot-putki, paine-eromittari, lämpötila-anturi, sondi, suodatinpesä ja suodatin, lämmitin, näyteletkua, kaasunpesupullo, kaasun kuivain, pumppu, virtausmittari ja kaasumäärän mittari. Näiden lisäksi mittauspaikalle tarvitaan sähköt lämmitystä ja pumppua varten, sekä monia erilaisia tarvikkeita esimerkiksi sondin tuentaa varten. (SFS-EN 13284-1.) Kaikkien näytteen kanssa kosketuksissa olevien näytteenotto- ja analyysivälineiden tulee olla inertistä materiaalista valmistettuja. Yleisimmät materiaalit ovat borosilikaattinen lasi, kvartsi, PTFE-muovi eli teflon sekä titaani. (SFS-EN 14385.)

Kuvassa 2 on esimerkki kasatusta metalli-ilmapäästömittauslaitteistosta. Kuva on otettu kesken mittauksen. Kuvassa sondi on kanavassa. Sondin perään on kytketty suodatinpesä, sekä sondi että suodatin ovat lämmityksessä. Suodatinpesän jälkeen näytelinjassa ovat absorptiopullo (3 kpl), jotka ovat kuvassa styroksisessa kylmälaukussa. Kaasunpesupullojen jälkeen linjassa on silikageelipullo, joka kuivaa kaasun. Lopuksi näytelinjassa on salkkuun rakennettu imuyksikkö, jossa on peräkkäin kalvopumppu, rotametri ja kaasukello. Näytelinjan osien lisäksi kuvassa näkyvät monitoimimittari, josta voi seurata kanavan staattista ja kokonaispainetta sondiin integroidun S-pitot-putken kautta, takaisinkytketty lämmitysyksikkö, joka lämmittää sondia ja suodatinpesää, sekä lämpötilaloggeri, josta voi seurata kaasun lämpötilaa kanavassa ja kaasukellossa.

3.1 Pitot-putket

Ennen mittauksen suorittamista kanavasta mitataan kaasun virtausnopeus. Virtausnopeus mitataan isokineettistä näytteenottoa ja tilavuusvirran laskemista varten. Isokineettisessä näytteenotossa kaasun virtausnopeus sondin kärjessä tulee olla sama kuin samalla kohtaa kanavassa. Kaasun virtausnopeus kanavassa mitataan L- tai S-pitot-putkella. L-pitot putkien käyttöä rajoittaa sen tukkeutumisriski, minkä vuoksi sitä käytetään lähinnä kuiviin kaasuihin ja pieniin hiukkaspitoisuuksiin. (Päästömittausten

käsikirja 2007.) Tässä osiossa keskitytään pitot-putkien toimintaperiaatteeseen ja käyttöön, itse mittaamista käsitellään tarkemmin osiossa 5.2.

Pitot-putkien toiminta perustuu paine-eroon kaasuvirtauksen kokonaispaineen ja staattisen paineen välillä. Pitoteissa on kaksi putkea, toiseen putkeen saadaan kaasuvirtauksen kokonaispaine ja toiseen staattinen paine. Virtausnopeus saadaan laskettua dynaamisesta paineesta eli kokonaispaineen ja staattisen paineen erotuksesta kaavalla 1 (Päästömittausten käsikirja 2007).

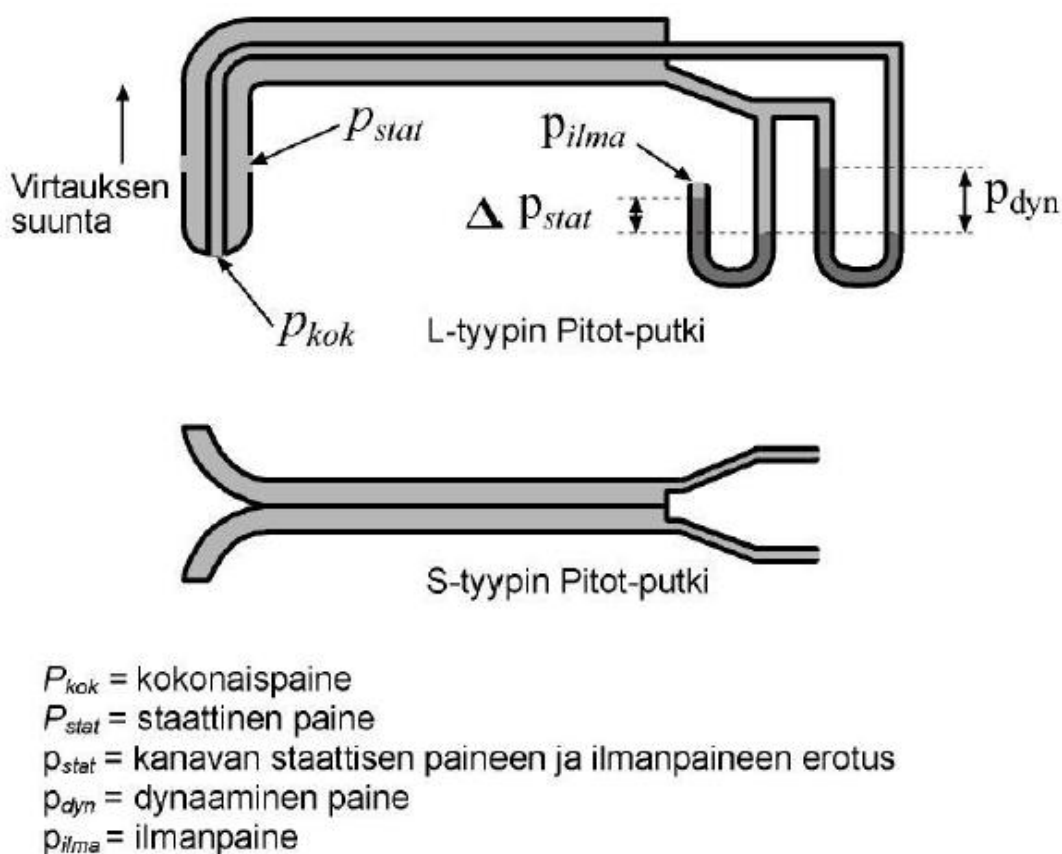
$$v = \sqrt{\frac{2p_d}{\rho}} \quad (1)$$

jossa v on kaasun virtausnopeus, p_d on paine-ero ja ρ on kaasun tiheys. Ilman tiheys on noin $1,2 \text{ kg/m}^3$, mutta vaihtelee hieman lämpötilasta ja kosteudesta riippuen. Nämä arvot otetaan huomioon laskennassa. Kaasun kosteus voidaan laskea näytelinjaan ja kuivauspulloihin lauhtuneen vesimäärän kautta, ja lämpötila saadaan kanavasta lämpötila-anturilla ja sopivalla näyttölaitteella, esimerkiksi lämpötilaloggerilla. Kun paine-ero mitataan useasta mittauspisteestä kanavassa, voidaan kaasun keskimääräinen virtausnopeus kanavassa laskea kaavalla 1 käyttäen paine-eron neliöjuurena kaikkien mittausten paine-erojen neliöjuurten keskiarvoa, tai laskemalla virtausnopeus kaikista mittauspisteistä ja ottamalla näistä tuloksista keskiarvon. Mittauspisteiden tulee olla samankokoisten pinta-alaosien painopisteissä. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Pitot-putken lisäksi paine-eron määrittämiseen tarvitaan paine-eromittari, esimerkiksi mikromanometri. Paine-eroa mitattaessa L-pitotin kärki asetetaan kaasun virtaussuuntaa vastaan, ja staattinen paine saadaan putken kyljessä olevien reikien kautta. S-pitotin tapauksessa toinen kärki on virtaussuuntaa vasten ja toinen virtaussuunnan myötäisesti. Tällöin virtaussuunnan myötäisesti oleva kärki antaa staattisen paineen. Kuvassa 3 näkyy L- ja S-tyypin pitotien rakenne ja toimintaperiaate, sekä pitotien asento kaasun virtaussuuntaan nähden mittauksen aikana. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Kanavan paine suhteessa ulkoilmaan mitataan asettamalla S-pitot -putki kanavaan poikittain kaasuvirtaukseen nähden, ja irrottamalla toinen letku paine-eromittarilta. L-

pitotilla kärki pidetään edelleen virtaussuuntaa vasten, mutta kokonaispaineen letku irrotetaan paine-eromittarilta. Molemmissa tapauksissa irrotettu letku tukitaan siten, että letkua pitkin pitotin kärkeen ei pääse virtaamaan ilmaa siinä tapauksessa, että kanava on alipaineinen. S-pitot ei erilaisen rakenteensa vuoksi anna suoraan todellista dynaamista painetta, vaan laskentaan tarvitaan korjauskerroin. S-pitotit kalibroidaan standardinmukaisella L-pitotilla. Kalibroinnin yhteydessä pito-putkelle määritetään yksilöllinen korjauskerroin. (Päästömittausten käsikirja 2007.)



KUVA 3. L-pitot ja S-pitot putket (Päästömittausten käsikirja 2007)

L- ja S-tyypin pitot-putkien lisäksi on olemassa myös I-tyypin pitot-putkia. Niiden etuna on nimensä mukaisesti se, että niissä ei ole ollenkaan käyrää osaa, vaan kanavaan työnnettävä osa on täysin suora. Tällöin virtausnopeutta ja paine-eroa voidaan mitata kanavasta hyvinkin pienestä reiästä, kuten esimerkiksi pienen palloventtiilin läpi. I-pitotit

ovat kuitenkin vielä melko tuntemattomia standardeille ja muille ohjeistuksille. I-pitotit kalibroidaan ja niille määritetään korjauskerroin samaan tapaan kuin S-pitoteille. (Mikro Instruments Oy.) Standardinmukaisen S-pitotin korjauskerroin on välillä 0,82-0,85. Jos määritetty kerroin on tämän välin ulkopuolella, pitot-putki ei täytä standardin vaatimuksia. Tällaisessa tapauksessa pitotia on todennäköisesti kolhittu, tai sen kärkeen on pinttynyt reilusti likaa. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

S-pitot -putkella voidaan myös määrittää virtauksen suunta kanavassa. Kaasuvirtaus voi monesti olla pyörteinen tai jollakin muulla tavalla turbulenttinen, jolloin virtaussuunta ei välttämättä ole kanavan suuntainen. Virtausnopeuden mittaaminen ja näytteenotto tulee tehdä virtauksen suuntaisesti. S-pitot -putken paine-eron ollessa nolla, on putki asetettu poikittain virtaukseen nähden, eli molempiin mittausyhteisiin vaikuttaa sama staattinen paine, eikä ollenkaan dynaamista painetta. Virtaussuunta on tällöin kohtisuoraan S-pitotin muodostamaa tasoa vasten. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

3.2 Sondi ja suutin

Sondilla eli näytteenottoputkella tarkoitetaan tukevaa putkea, jonka läpi imulinja kulkee. Metallilämpöpäästömittauksissa sondin tulee olla lämmitettävä (SFS-EN 14385), ja siihen voi olla yhdistettynä esimerkiksi S-pitot-putki ja termoelementti mittauksen aikaista kanavan olosuhteiden seuranta varten. Sondin kärjessä on suutin, jonka kautta näytekaasu imetään imulinjaan. Suuttimen ja imulinjan sondin sisällä tulee olla pinnaltaan inerttiä ja korroosionkestävää materiaalia, kuten esimerkiksi ruostumatonta terästä, titaania tai lasia. Imulinjassa voidaan myös käyttää inertistä materiaalista, kuten teflonista, valmistettua sisäletkua. (SFS-EN 13284-1.) Kuvassa 4 on esimerkki päästömittaussondista.



KUVA 4. Päästömittaussondi (Freeport Cobalt Oy 2018)

Suuttimen tulee olla oikean kokoinen mittaukseen isokineettisen näytteenoton varmistamiseksi, joten suuttimia tulee olla saatavilla useita eri kokoja. Suuttimen halkaisijan kooksi suositellaan vähintään 8 mm, ja alle 6 mm:n halkaisijan suuttimia tulisi välttää suuttimen aukon pinta-alan epävarmuuden kasvaessa pieniin kokoihin mentäessä. Suuttimen seinämän tulisi myös olla riittävän paksu mekaanisen kestävyysvarmistamiseksi. Suuttimen sisähalkaisija saa muuttua aikaisintaan 10 mm:n matkan jälkeen, ja mutkat ovat sallittuja aikaisintaan 30 mm:n etäisyydellä suuttimen kärjestä.

Mutkien kaarevuussäteen tulee olla vähintään 1,5 kertaa suuttimen sisähalkaisija. Lisäksi suuttimen sisämitoissa tapahtuvien muutosten tulee olla loivia, ja ennen suodatinta näytelinjan pintojen tulee olla tasaisia ja liitoksia tulee välttää. Suodatinkotelo voi sijaita joko ennen tai jälkeen sondin. (SFS-EN 13284-1.)

3.3 Suodatin ja suodatinpesä

Kuten aiemmin mainittiin, suodatinpesä voi sijaita joko heti suuttimen jälkeen kanavassa (in-stack -näytteenotto) tai sondin jälkeen kanavan ulkopuolella (out-stack -näytteenotto). Suodatinpesän tulee olla lämmitettävä kondensoitumisen estämiseksi jälkimmäisessä tapauksessa. Suodatinkotelon rakenteen on oltava sellainen, että ne eivät aiheuta kaasun turbulentsuutta. Suodatin asetetaan suodatinkoteloon eli –pesään tukilevyn päälle. Tukilevyn avulla hiukkaset jakautuvat suodattimelle tasaisemmin. (SFS-EN 13284-1.)

Suodatinmateriaalin valintaan vaikuttavia asioita ovat muun muassa näytekäasun lämpötila ja hiukkaspitoisuus. Suodatin ei myöskään saa reagoida kaasumaisten komponenttien kanssa tai adsorboida näitä. Yleisimmät suodatinmateriaalit ovat lasikuitu ja kvartsikuitu. Kvartsikuidulla on suodatinmateriaaleista parhaat lämpötilan- ja kaasujen keston ominaisuudet. Lasikuituiset suodattimet ovat taasen mekaanisesti kestävämpiä. (SFS-EN 13284-1.)

Kun suodatinnäytteestä määritetään pölyn määrä gravimetrisesti, ovat suodatinten vaatimukset varsinkin suodattimen painon muuttumisen suhteen, esimerkiksi kemiallisen reaktion tai adsorption vuoksi, todella tarkkoja. Metallilämpöpäästömittauksissa suodatin ja suodatinnäyte liuotetaan ennen analysointia, jolloin suodattimen tärkeimmät ominaisuudet mittauksen aikana ovat lämpötilan ja mekaanisen rasituksen kesto, eikä suodattimen painon lievä muuttuminen näytteenoton aikana ole kovin suuri uhka.

3.4 Kaasunpesupullot

Absorptiopulloja asetetaan sarjaan vähintään kolme kappaletta. Absorptiopullojen tehtävänä on absorboida suodattimen läpäisseet kaasufaasin metallihiukkaset absorptiionesteeseen, sekä kerätä näytekaasusta lauhtunut vesi. Pullot ovat lasisia, ja niiden yleisin koko on 250 ml. Pulloihin lisätään noin neljäsosan tilavuuden verran absorptiionestettä. Näytekaasun pullon pohjalle johtavan putken pään tulee olla tarpeeksi nestepinnan alapuolella tarpeeksi suuren kaasun ja nesteen välisen kontaktipinta-alan varmistamiseksi. (SFS-EN 14385.)



KUVA 5. Kaasunpesupullot, kaasun virtaussuunta oikealta vasemmalle (Freeport Cobalt Oy 2018)

Kuvassa 5 näkyy esimerkki siitä, miten pullot liitetään sarjaan. Kaasunpesu- eli Dreschel-pulloja voi olla sarjassa useampikin kuin kolme kappaletta. Jos mittauskohteen kaasu on kosteaa, suositellaan kaasunpesupullosarjan eteen tai taakse tai molemmille puolille lisäämään yksi tai useampi tyhjä absorptiopullo kosteuden lauhtumisen edistämiseksi. (SFS-EN 14385.)

Kaasunpesupullossa voi pohjalle menevän putken päässä olla sintteri (kuten kuvassa 5), joka jakaa kaasun tasaisesti nesteeseen. Suuri absorptioliuosmäärä ja sintterin käyttö nostavat näytekäasun virtausvastusta. Tällöin liian suuri virtausnopeus voi aiheuttaa kaasunpesupullojen liiallista kuplimista. Tällaisessa tilanteessa isokineettisen näytteenoton varmistamiseksi on joko käytettävä sivuvirtaista näytteenottoa, tai vähennettävä kaasun virtausvastusta vähentämällä absorptionesteen määrää tai käyttämällä sintterittömiä kaasunpesupulloja. Myös suuttimen koolla voi vaikuttaa näytteenoton isokineettisyyteen.

3.5 Kaasun kuivaus

Näytekäasu kuivataan lauhduttamalla tai absorboimalla kaasun kosteus. Kaasu kuivataan kosteuden määrittämistä ja imuysikön toiminnan varmistamista varten. Laskennan onnistumista varten kaasu tulee virrata kaasun tilavuusmittarin läpi kuivana. Yleisin tapa kuivata näytekäasu ilmapäästömittauksissa on käyttää silikageeliabsorptiota. Tällöin vesisisältö voidaan laskea absorptiopullojen ja silikageelipullon painojen noususta. Silikageeliadsorption ja lauhdutuksen lisäksi kaasun vesisisältö ja kosteus voidaan määrittää myös kuiva-märkälämpötilamittauksen avulla. (Päästömittausten käsikirja 2007, 16.)

Kuvassa 6 on esimerkki silikageeliadsorptioon perustuvasta kaasun kuivaimesta. Kuvan Dreschel-pullo on täytetty lähes täyteen silikageelillä, johon kosteus adsorboituu. Näytekäasu johdetaan pullon pohjalle, josta se nousee silikageelipatjan läpi pullon yläosasta ulos. Jos mittauskohteen kaasu on todella kosteaa, voidaan käyttää useampaa

kaasun kuivainta. Sivuvirtaisessa näytteenotossa sekä päävirran että sivuvirran kaasut tulee kuivata ennen imuysikköä (SFS-EN 14385).



KUVA 6. Silikageelipullo (Freeport Cobalt Oy 2018)

3.6 Imulaitteisto

Imulaitteistoon kuuluvat pumppu, kaasumäärän mittauslaite ja kaasun virtauksen säätö. Helpoiten tämä saadaan toteutettua yhdistelmällä, jossa on ensin pumppu, sitten rotametri tai ohivirtausventtiili, ja viimeisenä kaasukello. Imulaitteistossa olisi hyvä olla myös sulkuventtiili. Kaasukellon mittausepävarmuuden tulee olla alle 5 % oletetulla kaasun virtausnopeudella. Näyttegaasu tulee kuivata kosteuteen alle 10 g/m³ ennen imuysikköä. (SFS-EN 13284-1). Kuvassa 7 on esimerkki kaupallisesta imulaitteistosta, jossa on yhdistetty pumppu, kaasukello ja rotametri.



KUVA 7. Imulaitteisto, jossa on yhdistetty pumppu, kaasukello ja virtauksen säätö (METLAB Miljö AB 2018)

3.7 Muut laitteet

Muut metalli-ilmapäästöjen mittaamisessa tarvittavat laitteet liittyvät lämpötilan ja ilmanpaineen mittaamiseen sekä sondin ja suodatinkotelon lämmittämiseen. Jos kaasun koostumus joudutaan selvittämään mittaamalla, käytetään siihen standardin SFS 5624 tai muun soveltuvan standardin mukaisia laitteita ja menettelyjä. Kaasun koostumus on hyvin usein pääteltävissä tai laskettavissa prosessin olosuhteiden perusteella.

Jos näytteenotto suoritetaan sivuvirtaisena, tulee näytteenottolinja pitää lämmitettynä T-haaran yli. Out-stack-näytteenotossa tulee lisäksi sondi ja suodatinpesä pitää lämmitettyinä yli kaasun kastepisteen lämpötilassa ennenaikaisen lauhtumisen estämiseksi. Standardeissa ei vaadita minkään tietyn lämmitystavan käyttämistä, mutta näytelinjan lämpötilan pysyminen kastepisteen yläpuolella pitää pystyä toteamaan. Lämmitys voidaan toteuttaa esimerkiksi sondiin, suodatinkoteloon ja näytelinjan eristykseen integroidulla sähkövastuksella tai sondin kuoren ja näytelinjan väliin puhaltavalla kuumailmapuhaltimella. Tällöin lämpötilan mittaus voidaan toteuttaa esimerkiksi takaisinkytkemällä lämmitettävän osan lämpötilan mittaus sähkölämmityksen ohjauslaitteeseen, joka osaa tällöin säätää lämmitystä pyydetyn ja mitatun lämpötilan perusteella. Lämpöpuhaltimella lämpötilaa voidaan seurata esimerkiksi puhaltimen ilman lämpötilasta.

Lämpötilan mittaukseen tarvitaan lämpötila-anturi ja anturille sopiva näyttölaite. Lämpötila-antureina käytetään yleensä termopariantureita. Termoparianturien toiminta perustuu anturissa olevien kahden eri metallin tai metalliseoksen välille muodostuvaan lämpötilasta riippuvaan jännite-eroon (SKS Automaatio Oy).

3.8 Mittalaitteiden kalibrointi

Kalibroinnilla varmistetaan mittalaitteiden vaatimustenmukaisuus. Kalibroinnissa selvitetään mittalaitteen näyttämän virhe todelliseen arvoon nähden, minkä avulla mittalaitteen näyttämällä arvolle saadaan jäljitettävyyttä. Kalibroinnilla selvitetään siis mittalaitteen näyttämän ja todellisen arvon tai jäljitettävän mittanormaalin välinen yhteys. (Annala, Hemminki, Junttila, Laukkanen, Rantala & Saastamoinen 2000.)

Kalibroinnista annetaan todistus, jossa ilmenevät muun muassa kalibroitu laite, kalibrointiajankohta, kalibrointiolosuhteet, kalibrointimenetelmä ja käytetty vertailumateriaali tai mittanormaali. Vertailumateriaalin tai mittanormaalin jäljitettävyyttä on myös esitettävä. Vertailumateriaalin tai mittanormaalin tulee olla jäljitettävä kansainvälisiin sovittuihin mittanormaaleihin. Jos kansainvälistä mittanormaalia ei kyseiselle kalibroinnille ole olemassa, tulee jäljitettävyyden esimerkiksi perustua alalla kansainvälisesti hyväksyttyihin normeihin tai teollisuusstandardin asemassa oleviin tai yleisesti sovittuihin mittanormaaleihin (Annala ym. 2000.)

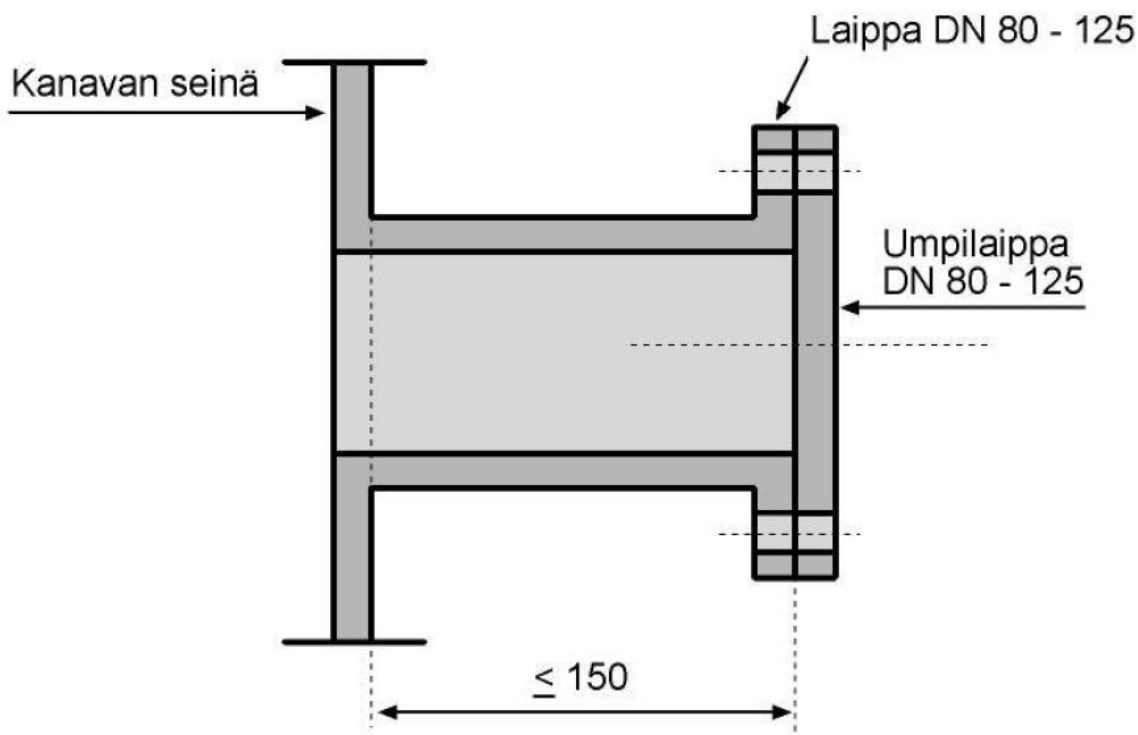
Metalli-ilmapäästömittauksissa käytettävistä laitteista säännöllisen kalibroinnin piirissä on syytä pitää ainakin ne laitteet, joiden avulla saatuja tuloksia käytetään päästömittausten tulosten laskennassa. Näitä laitteita ovat esimerkiksi S-pitot-putki, paine-eromittari, lämpötila-anturit ja niiden näyttölaite, kaasukello ja barometri. (Lepistö 2018.)

4 MITTAUSPAIKAT

Metalli-ilmapäästömittauksissa näyte otetaan manuaalisesti kanavasta. Näytteen edustavuuden varmistamiseksi näyte tulee ottaa kanavasta eikä kanavan päästä, minkä vuoksi kanavaan tarvitaan mittausyhde tai -yhteitä. Koska poistokaasut johdetaan ulkoilmaan, ovat mittauskohteet lähes poikkeuksetta ulkona. Mittauskohteeseen pääsemiseksi ja mittauskohteessa turvallisen työskentelyn mahdollistamiseksi joudutaan monesti rakentamaan työskentelytasoja ja kulkureittejä.

4.1 Mittaustaso ja -yhde

Mittaustaso pyritään sijoittamaan kanavan pystysuoralle osalle. Mittaustasoa ennen ja jälkeen tulisi olla häiriötöntä virtausetäisyyttä pyörteisten virtausten vaikutuksen minimoimiseksi. Häiriöitä virtaukseen aiheuttavat muun muassa kanavan haarat ja mutkat, puhaltimet, syklonit ja venttiilit sekä piipun pää. Häiriötön virtausetäisyys ennen mittaustasoa tulisi olla viisi kertaa kanavan hydraulinen halkaisija, ja jälkeen mittaustason sen tulisi olla kaksi kertaa hydraulinen halkaisija, tai viisi kertaa hydraulinen halkaisija, jos seuraava virtaushäiriön aiheuttaja on piipun pää. Jos edellisiä vaatimuksia ei ole mahdollista toteuttaa, valitaan mittaustaso siten, että häiriöttömät virtausetäisyydet ennen ja jälkeen mittaustason ovat suhteessa $5/2$, tai piipun pää huomioiden $5/5$. Hydraulinen halkaisija on pyöreillä kanavilla sama kuin halkaisija. Suorakulmaisilla kanavilla hydraulinen halkaisija on neljä kertaa kanavan pinta-ala jaettuna kanavan ympärysmitalla. (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS-EN 15259.)



KUVA 8. Havainnekuva umpilaipallisen mittausyhteen rakenteesta (SFS-EN 13284-1)

Pyöreään kanavaan pyritään sijoittamaan kaksi mittausyhdettä siten, että mittauslinjat ovat toisiinsa nähden 90° kulmassa. Suorakulmaiseen kanavaan sijoitetaan mittausyhteitä kanavan koosta ja muodosta riippuen, mutta yleensä kaksi yhdettä riittää. Mittausyhde kannattaa toteuttaa laippaliitoksella, jonka sisähalkaisija on 100 mm tai 125 mm (KUVA 8). Muhvilaippoja ei suositella niiden kiinniruostumisriskin vuoksi. (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS-EN 15259.)

Mittaustason ja näytteenottoyhteiden luokse on päästävä mittauslaitteiston kanssa, ja työskentelyalaa on oltava riittävästi. Jopa useita metrejä pitkän sondin käsittelyyn on oltava riittävästi tilaa, ja näytelinja sekä pumppausyksikkö vievät myös paljon tilaa työskentelytasolta. Kohteet ovat usein korkealla, joten putoamissuojauksista kuten kaiteista ja potkulistoista pitää huolehtia. Mittauspaikalle kulkeminen mittauslaitteiston kanssa tulee onnistua myös siinä tapauksessa, että mittauspaikalle mennään portaita tai

tikkaita pitkin. Kohteeseen on myös huolehdittava sähköt, ja tarvittaessa myös paineilma ja vesi. Myös valaistusolosuhteiden on oltava kunnossa, tosin prosessiteollisuudessa mittauspaikat ovat lähes poikkeuksetta ulkona ja mittaaminen tapahtuu mieluiten kesäaikana, joten se ei yleensä ole ongelma. Toistuvassa käytössä olevaan mittauskohteeseen voidaan myös rakentaa sää- tai tuulisuoja. (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS-EN 15259.) Kuvassa 9 on esimerkki ilmapäästömittauspaikasta ja –yhteestä.



KUVA 9. Esimerkki mittauspaikasta ja –yhteestä (Freeport Cobalt Oy 2017)

4.2 Mittauskohteet ja -olosuhteet

Prosessiteollisuudessa mittauspaikat ovat todella vaihtelevia. Toisin kuin energiantuotantolaitoksilla, joilla saattaa olla vain yksi suuri piippu josta mittauksia tehdään, suurella kemiantehtaalla mitattavia kohteita voi olla kymmeniä. Prosessiteollisuuden mittauskohteiden mittauspaikat sijaitsevat hyvin usein rakennusten katoilla. Koska kanavat ovat yleisesti melko pieniä, ovat sondi ja pitot-putket lyhyempiä ja täten helpommin käsiteltäviä. Kanavien halkaisija vaihtelee tyypillisesti sadasta millimetristä yli metrin halkaisijan kanaviin. Prosessiteollisuudessa, ja varsinkin kemianteollisuuden laitoksissa, mittauskohteiden olosuhteet voivat vaihdella todella paljon, esimerkiksi mittauskohteen lämpötila voi vaihdella ulkoilman lämpötilasta pariin sataan asteeseen, ja kaasun kosteus voi vaihdella muutamasta kymmenestä prosentista kylläiseen vesihöyryyn. (Freeport Cobalt Oy 2018b; Päästömittausten käsikirja 2007.)

Ulos johdettavat kaasu voi tulla suoraan kohdepoistona pihalle, tai kaasu voi tulla märkäpesurin, tekstiilisuodattimen, syklonin tai jonkin muun puhdistusprosessin kautta ulos. Tyypillisesti tekstiilisuodattimia käytetään puhdistamaan kiinteässä olomuodossa olevia epäpuhtauksia kuivista kaasuista. Märkäpesureille johdetaan tyypillisesti sellaisia kaasuja, joissa voi olla sekä pölyä että kaasumaisia epäpuhtauksia. (Freeport Cobalt Oy 2018b). Ilmapäästömittauksilla voidaankin myös tarkkailla ja optimoida näiden puhdistusprosessien toimintaa. Ottamalla näytteet sekä ennen että jälkeen puhdistusprosessin voidaan tuloksista laskea puhdistusprosessin talteenottoaste. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Päästömittausten suorittamista määrittelevät standardit on annettu yleensä tietyille poistokaasun ominaisuuksille. Yleensä nämä ominaisuudet pätevät savukaasuille. Mitattavalle kaasulle on annettu eri kaasukomponenttien pitoisuusalueet, kiintoaineen pitoisuusalue sekä rajat kosteudelle, lämpötilalle sekä virtausnopeudelle. Prosessiteollisuuden moninaisissa kohteissa on usein tilanne, että yksi tai useampi näistä vaatimuksista ei täyty. Sen lisäksi, että mitattava kohde ei täytä sille asetettuja vaatimuksia, ei ole harvinaista, että olosuhteet poikkeavat standardissa käytetyistä

olosuhteista niin paljon, että mittausta ei voida suorittaa standardin ohjeistamalla tavalla, vaan mittaustapaa joudutaan soveltamaan. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Soveltamiseen joudutaan usein, kun virtausnopeus on pieni tai suuri, virtaus on katkonaista (panostoiminen prosessi), kaasu on todella kosteaa tai kiintoainepitoisuus on korkea. Esimerkiksi kaasun suhteellisen kosteuden ollessa todella korkea, on mahdollista, että kaasunpesupullost täyttyvät lauhtuvasta vedestä ja kaasun kuivauksen kapasiteetti ylittyy. Tätä voidaan ehkäistä laittamalla näytelinjan eteen tyhjiä kuplituspulloja ja kuivaamalla kaasu usealla peräkkäisellä kuivaimella. Jos mittaamisessa joudutaan käyttämään standardoimattomia menetelmiä, on mittausten kulku ja toimenpiteet dokumentoitava mahdollisimman tarkasti mittausten toistettavuuden ja asianmukaisen toteuttamisen varmistamiseksi. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Kaasun kova virtausnopeus on toinen hankala tapaus. Tällöin haasteena voi olla kaasunpesupullojen liiallinen kupliminen. Liian kova kaasuvirtaus voi alkaa kuljettaa mukanaan absorptionestettä. Standardissa on mainittu, että sondin kärjen sisähalkaisijan on oltava vähintään 6 mm ja käytettäväksi suositellaan vähintään 8 mm kärkeä suuttimen pinta-alan epävarmuuden vähentämiseksi. (Päästömittausten käsikirja 2007.) Suuren virtauksen kanavia mitatessa näin isoon kärkeen on hankala saada isokineettistä virtausnopeutta kaasunpesupullojen virtauskapasiteetin tullessa vastaan. Samoin kova kaasun virtausnopeus kaasunpesupulloissa heikentää metallien absorboitumista absorptionesteeseen. Tällaisessa tilanteessa näytteenotto tulee suorittaa sivuvirtaisena. Mahdollista on myös käyttää standardia pienempää suutinta. Suuttimen pinta-alan suhteellinen epävarmuus kasvaa halkaisijan pienentyessä, ja standardiin on sovittu, että 6mm halkaisijan suuttimella tämä epävarmuus on riittävän pieni. Suuttimen pinta-alan kasvanut epävarmuus nostaa näytteenoton isokineettisyyden epävarmuutta, mikä taas kasvattaa päästömittauksen kokonaisepävarmuutta. (SFS-EN 13284-1.)

5 MITTAAMINEN

Ennen näytteenottoa mitataan kanavan olosuhteet, joista tärkeimpänä kaasun virtausnopeus ja virtauksen profiili kanavassa. Näytteenoton kestoksi suositellaan 30 minuuttia – 2 tuntia, tärkeää on saada tarpeeksi suuri näytetilavuus kaasua. Mitattavan komponentin pitoisuus kaasussa vaikuttaa myös tarvittavaan näytekaasun määrään, korkean pitoisuuden kohteista riittää pienempi näytetilavuus ja vastaavasti pienen pitoisuuden kohteista olisi hyvä saada suurempi näytetilavuus kaasua. Mittauksen jälkeen näytteet valmistellaan analysointia varten. Analyysitulosten perusteella voidaan laskea mittauskohteen päästö. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Virtausnopeuden mittaamisen jälkeen suoritetaan näytteenotto kanavasta. Näytteenottoja tehdään jokaisesta mittauskohteesta kolme kappaletta, jos mahdollista. Panostoimisten kohteiden tapauksessa näytteenottojen määrässä voidaan joutua tekemään kompromisseja. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Metallipäästöjä mitattaessa näytettä kerätään suodattimelle ja absorptioluokseen kaasunpesupulloihin. Lisäksi suodattimen ja absorptiopullojen välinen näyteletku huuhdellaan ensimmäiseen kaasunpesupulloon. Myös sondi ja suodatinkotelo huuhdellaan huuhteluhapolla, ja liuos otetaan talteen näytteeksi. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

5.1 Valmistelevat toimenpiteet

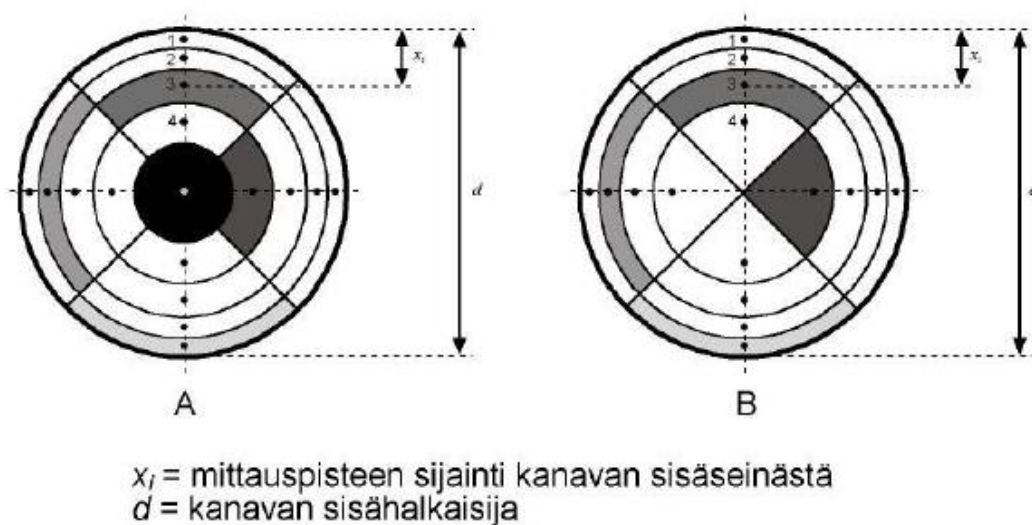
Mittauksia ennen on hyvä tehdä joitakin valmistelevia toimenpiteitä. Mittauskohteen olosuhteisiin on tutustuttava etukäteen. Jos mittauslaitteissa on samoista laitteista erilaisia versioita, valitaan kyseiseen kohteeseen sopivat laitteet. Laitteet pakataan mukaan siten, että ne on helppo kantaa mittauskohteelle ja tavarat löytyvät helposti mittauksia suoritettaessa. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Lasi- tai kvartsikuituinen suodatinpaperi asetetaan pinseteillä tukilevyille ja asetetaan suodatinkoteloon, joka kasataan valmiiksi. Absorptioliuos valmistetaan standardin ohjeiden mukaisesti ja sitä annostellaan jokaiseen pulloon sopiva määrä. Liika neste aiheuttaa kaasulle virtausvastusta, jolloin neste voi alkaa kuplia ylitse. Kaasunpesupulloja asetetaan vähintään kolme sarjaan, ja pullot yhdistetään näyteletkulla. Pullosarjan päihin asetetaan tulpat liuksen haihtumisen estämiseksi. Pullosarjaa kasatessa on tärkeää huomioida, että pullot tulevat oikein päin. Väärin päin asetettu pullo aiheuttaa sen, että absorptioneste alkaa kulkeutua kaasun mukana eteenpäin. Absorptiopullojen kokonaispaino nesteineen punnitaan ja merkitään ylös mittauspöytäkirjaan. Mittauksissa kaasun kuivaus hoidetaan tavallisesti silikageelipullolla. Pullo punnitaan geeleineen ja tulos merkitään mittauspöytäkirjaan. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Mittauslaitteiden puhtaudesta tulee myös varmistua ennen mittausten suorittamista. Varsinkin sondin ja suuttimen tulee olla puhtaita. Sondin suuttimen koko valitaan oletetun kaasun virtausnopeuden perusteella. Lisäksi varalle otetaan muunkin kokoisia kärkiä, jos oletamus tai ennakkotieto ei pidäkään paikkaansa. Suodattimia, suodatinkoteloita, kaasunpesupulloja ja kuivauspulloja valmistellaan mukaan näytteenottojen edellyttämän määrän. Mukaan tarvitaan myös lämmityslaite sondin, suodatinkotelon ja näytelinjan lämmitystä varten, puhdistusvälineitä sekä välineitä laitteiston kasaamiseen ja tuentaan. Lisäksi mittauksissa tarvitaan välineet virtausnopeuden ja lämpötilan mittaamiseen, sekä mittaustapahtuman dokumentointiin. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

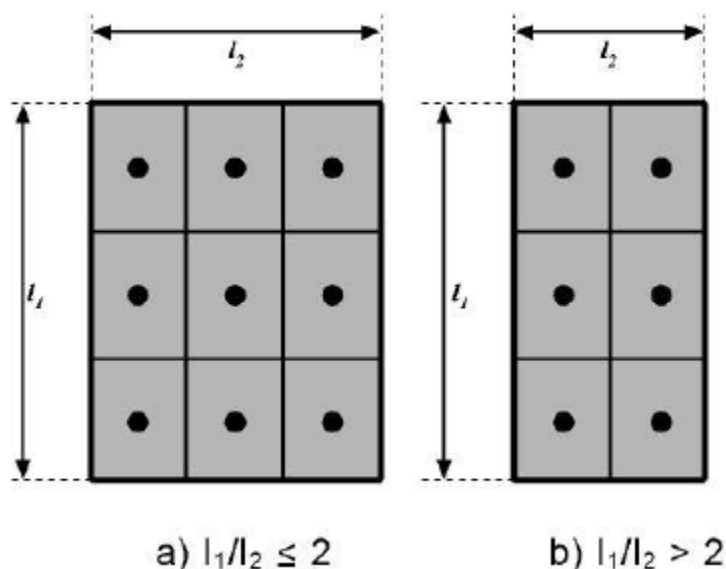
5.2 Virtausnopeuden mittaaminen ja tilavuusvirran määrittäminen

Virtausnopeus mitataan kanavasta useasta kohdasta. Pyöreille kanaville on olemassa kaksi menetelmää, yleinen menetelmä ja tangenttimenetelmä (KUVA 10). Molemmissa menetelmissä kanava jaetaan yhtä suuriin pinta-aloihin, ja mittauspisteet ovat pinta-alojen painopisteissä. Kaksi toisiinsa nähden kohtisuoraa mittauslinjaa on riittävä määrä. Jos mittausyhteitä on vain yksi, joudutaan pärjäämään yhdellä mittauslinjalla. (Päästömittausten käsikirja 2007.)



KUVA 10. Mittauspisteet pyöreässä kanavassa (SFS-EN 13284-1)

Yleisessä menetelmässä, toisin kuin tangenttimenetelmässä, yksi mittauspiste on kanavan keskipisteessä. Yleisessä menetelmässä mittauslinjalla on siis aina pariton määrä mittauspisteitä, tangenttimenetelmässä parillinen määrä. Mittauspisteiden määrää mittauslinjalla ei ole määritelty, vaan niiden määrä valitaan kanavan halkaisijan perusteella, yleensä väliltä 1-9. Mittauspisteiden etäisyydet määritetään kanavan halkaisijan ja mittauspisteiden lukumäärän mukaan. Poikkileikkaukseltaan suorakulmion muotoinen kanava jaetaan pinta-alaltaan yhtä suuriin osiin, joiden painopisteistä virtausnopeus mitataan (KUVA 11). (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS-EN 13284-1.) Prosessiteollisuudessa kanavien halkaisija on harvoin suurempi kuin 1000 mm, jolloin käytännössä kahdeksaa mittauspistettä enempää ei juuri koskaan tarvitse käyttää (Freeport Cobalt Oy 2018b; SFS-EN 13284-1). Taulukossa 2 on esitetty mittauspisteiden sijainnit kanavan halkaisijan kertoimena mittauspisteiden määrän ja kanavan halkaisijan mukaan.



KUVA 11. Mittauspisteet suorakulmaisessa kanavassa (SFS-EN 13284-1)

Virtausnopeus mitataan isokineettistä näytteenottoa varten. Isokineettisessä näytteenotossa näytekaasun nopeus suuttimen kärjessä on sama kuin kanavan kaasuvirralla samassa mittauspisteessä. Standardinmukainen vaihteluväli isokineettisyydelle on -5%...+15%. Virtausnopeuden lisäksi määritetään kanavan paine. Ensin mitataan kanavan paine-ero ulkoilmaan nähden, ja tähän lisätään vallitseva ilmanpaine. (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS-EN 13284-1.) Ilmanpaine voidaan mitata barometrillä, tai ilmanpaine voidaan hakea esimerkiksi lähistöllä sijaitsevan sääaseman mittaustiedoista (CEN/TR 17078 2017, 18.)

Virtausnopeuden laskenta paine-eromittausten tulosten perusteella on esitetty kohdassa 3.1. Kaasun tilavuusvirta kanavassa saadaan kertomalla kaasun keskimääräinen virtausnopeus kanavan poikkileikkauksen pinta-alalla.

Kaasun virtausnopeuden ja tilavuusvirran määrittämisessä tarvitaan lisäksi kaasun tiheys kanavassa. Kosteuden ja lämpötilan lisäksi siihen vaikuttaa myös kaasun koostumus. Standardin SFS 5624 mukaan kaikkien kaasujen, joiden tilavuusosuus on yli 2 %,

tilavuusosuus tulee määrittää 10 % tarkkuudella. Kyseinen standardi koskee savukaasun tilan määrittämistä, mutta sen menetelmiä voidaan soveltaa myös muiden kaasujen koostumuksien selvittämiseen. (SFS 5624.) Mittausten lisäksi kaasun koostumus voidaan laskea tai arvioida prosessitietojen perusteella. Esimerkiksi palamisprosessista muodostuvan kaasun koostumus voidaan laskea polttoainetietojen ja syöttöilman määrän perusteella. Samoin reaktiossa muodostuvien kaasumaisten tuotteiden tai suojakaasun syötön perusteella voidaan päätellä ulostulevan kaasun koostumus.

TAULUKKO 2. Kertoimet mittauspisteiden etäisyyksille kanavan seinämästä (SFS-EN 13284-1)

| Kanavan halkaisijan kerroin mittauspisteen etäisyydelle kanavan seinämästä | | | | | | | | | |
|--|-------------------------------------|------|----------------|------|------|------|-----------------|------|------|
| | Pisteiden lukumäärä mittauslinjalla | | | | | | | | |
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Mittauspisteen järjestysluku | Pyöreän kanavan halkaisija | | | | | | | | |
| | < 350mm | | 350mm – 1100mm | | | | 1100mm – 1600mm | | |
| 1 | 0,14 | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| 2 | 0,85 | 0,50 | 0,25 | 0,21 | 0,14 | 0,13 | 0,10 | 0,10 | 0,08 |
| 3 | | 0,89 | 0,75 | 0,50 | 0,29 | 0,26 | 0,19 | 0,18 | 0,14 |
| 4 | | | 0,93 | 0,79 | 0,70 | 0,50 | 0,32 | 0,29 | 0,22 |
| 5 | | | | 0,94 | 0,85 | 0,74 | 0,67 | 0,50 | 0,34 |
| 6 | | | | | 0,95 | 0,87 | 0,80 | 0,71 | 0,65 |
| 7 | | | | | | 0,96 | 0,89 | 0,82 | 0,77 |
| 8 | | | | | | | 0,96 | 0,92 | 0,85 |
| 9 | | | | | | | | 0,97 | 0,91 |
| 10 | | | | | | | | | 0,97 |

5.3 Näytteenotto

Virtausnopeuden mittaamisen jälkeen suoritetaan itse näytteenotto. Ensimmäisenä mittauslaitteisto kasataan. Sondiin yhdistetään suodatinkotelo ja suutin. Out-stack-

näytteenotossa suodatinkotelo sijaitsee sondin jälkeen kanavan ulkopuolella, ja in-stack-näytteenotossa suodatikotelo sijaitsee kanavan sisäpuolella ennen sondia. In-stack-näytteenotossa suodatinkotelon ei tarvitse olla lämmitetty. Molemmat näytteenottotavat sopivat ei-kylläisille kaasuille, mutta kun lauhtumisriski on olemassa, suositellaan out-stack-näytteenottoa. Suodatinkotelosta tai sondista vedetään näyteletku ensimmäiseen kaasunpesupulloon. Näyteletkujen tulee olla mahdollisimman lyhyitä ja inertistä materiaalista valmistettuja. Kaasunpesupullot yhdistetään viimeistään tässä vaiheessa toisiinsa. Jos mahdollista, tämä vaihe kannattaa tehdä mittauksen valmisteltaessa. Viimeiseltä kaasunpesupullolta vedetään letku kuivaimelle, esimerkiksi silikageelipullolle. Kuivain yhdistetään letkulla imuysikköön, johon kuuluvat vähintään pumppu, kaasun tilavuusvirran mittausta, venttiili kaasuvirtauksen säätöä varten sekä lämpötilamittaus. Jotkin edistyneet mallit osaavat itse säätää kaasuvirtauksen asetusarvoon. Lopuksi lämmitin yhdistetään sondiin ja tarvittaessa suodatinkoteloon, ja lämmitys kytketään päälle. Näytelinjan lämpötila tulisi olla 20 astetta korkeammalla kuin näytekaasun lämpötila tai kaasun kastepiste, kumpi on korkeampi. Sondin lämmetessä voidaan sondi jo tukea ja laittaa kanavaan, mutta siten että suutin ei ole virtausta vasten. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Jos näytteenotto suoritetaan sivuvirtaisena, myös näytelinjan t-haaran tulee olla lämmitetty. Sivuvirtalinjaan tulee myös kaasun kuivain ja imuysikkö. Lisäksi laitteiston ollessa koossa, tarkistetaan että laitteistossa ei ole vuotoja. Jos pumppu imee kaasua vuotavan letkuliitoksen kautta muualta kuin kanavasta, näytekaasu laimenee ja virtausnopeus suuttimella jää isokineettisyyden alle. Jos taas pumpun jälkeen kaasua pääsee vuotamaan kaasukellon ohi, analyysituloksella väkevöityy, sillä kaasukello antaa todellista pienemmän lukeman. Lisäksi tällöin virtausnopeus suuttimella saattaa mennä isokineettisyyden yli. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Kun lämmitettyjen osien lämmöt ovat kohdillaan, laitetaan pumppu päälle ja käännetään sondi suutin virtaussuuntaa vasten. Samalla merkitään mittauspöytäkirjaan kellonaika ja kaasukellon lukema. Virtauksen isokineettisyys tarkistetaan. Näytettä otetaan saman ajan verran jokaisesta mittauspisteestä, joista myös mitattiin kaasun virtausnopeus

kuvien 10 ja 11 sekä taulukon 2 mukaisesti. Jokaisessa pisteessä kaasun imunopeus säädetään isokineettiseksi. Lämmitettyjen osien lämpötilaa seurataan joko manuaalisesti viiden minuutin välein kuten standardissa SFS-EN 14385 ohjeistetaan, tai jälkikäteen lämpötiladataloggerin datasta. Myös kanavassa virtaavan kaasun lämpötila mitataan kerran mittauksen aikana. Samoin kaasun virtausta on hyvä seurata mittauksen aikana pitot-putkella. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

Näytteenotto voidaan lopettaa, kun kaikista mittauspisteistä on otettu sama aika näytettä, ja näytetilavuus on tarpeeksi suuri. Näytteenotto lopetetaan sammuttamalla pumppu, kääntämällä sondin suutin virtaussuunnan myötäisesti, ja kirjaamalla ylös kellonaika ja kaasukellon lukema. (Päästömittausten käsikirja 2007.) Jos seuraava näytteenotto otetaan samasta kanavasta, ei laitteistoa välttämättä tarvitse purkaa kokonaan vaan kaasunpesupullot, kaasunkuivauspullo ja suodatinpesä vaihdetaan sekä sondi huuhdellaan tai vaihdetaan sondiin uusi sisäletku. Toinen vaihtoehto on käyttää samoja välineitä ja ottaa näytteet talteen kentällä. Tällöin kuivauspullo ja absorptiopullot punnitaan uudelleen, kaasunpesupulloista dekantoidaan näytteet näytepurkkeihin ja pullot huuhdellaan huuhteluhapolla, sekä suodatinpesään vaihdetaan uusi suodatin ja vanha asetetaan petrimaljaan. Tällöin myös sondi huuhdellaan tai vaihdetaan sondiin uusi sisäletku.

Näytteiden kontaminoituminen ei ole epätavallista, minkä vuoksi kaikki työvaiheet on tehtävä huolellisesti valmistelusta aina analysointiin asti. Esimerkiksi likaisilla käsillä tai hanskoilla voi helposti kontaminoida suodatinnäytteen. Samoin mittauslaitteisto on puhdistettava huolella myös ennen näytteenottoa (SFS-EN 14385). Kun näytteitä otetaan samasta kohteesta aina useampia kappaleita, on helppo todeta yhden näytteen kontaminoituminen, jos sen tulos on selkeästi korkeampi, eikä asialle ole muuta selitystä. Näytteenoton yhteydessä tehdään myös kenttänollanäyte. Kenttänollanäytteen suodatin asennetaan samalla tavalla suodatinpesään kuin mittauksissakin käytetyt suodattimet, mutta sen läpi ei imetä näytekaasua. Kenttänollanäytteen tulosta voidaan käyttää mittauksien tulosten laadun ja luotettavuuden varmentamiseen. (Päästömittausten käsikirja 2007.)

5.4 Näytteiden käsittely

Näytteenoton jälkeen näytteet valmistellaan analysointia varten. Kaasunpesupulloista ja kaasun kuivaimesta määritetään näytekäasun vesimäärä, esimerkiksi punnitsemalla kaasunpesupullot ja silikageelipullo. Ennen ja jälkeen näytteenottoa tehtyjen punnitusten avulla voidaan laskea lauhtuneen ja adsorboituneen nesteen määrä, ja sen kautta näytekäasun kosteus. Kaasun kosteus tarvitaan kuivan kaasun tilavuusvirran määrittämistä varten. Punnitusten jälkeen absorptionesteet dekantoidaan näytepurkkeihin siten, että näytelinjan kaksi ensimmäistä pulloa laitetaan samaan näytepurkkiin, ja viimeinen pullo dekantoidaan omaan näytepurkkiin. Absorptiopulloja voi olla myös enemmän kuin kolme, jolloin viimeinen pullo analysoidaan erikseen ja muiden pullojen sisällöt voidaan yhdistää. Näytteenoton onnistumista tarkastellaan viimeisen pullon näytteen kautta. Jos viimeisessä pullossa on analysoidun alkuaineen kokonaismäärästä yli 10 %, tulee näytteenotto hylätä. Tällöin voidaan todeta, että mitattua alkuainetta on päässyt näytelinjan läpi, eli näytteenoton saanto on jäänyt liian alhaiseksi. (SFS-EN 14385.) Kun alkuaineen kokonaispitoisuudet ovat näytteissä todella matalia, 10 % raja voi ylittyä herkästi, mikä voi aiheuttaa haasteita pienipäästöisten kohteiden mittaukselle.

Suodatinpaperit nostetaan varovasti tukilevyltä petrimaljaan käyttäen PTFE-materiaalista valmistettuja pinsettejä. Tässä vaiheessa näytteet on muistettava merkitä huolellisesti. Jos sondin sisällä käytetään teflonletkua, otetaan letku näytteenoton jälkeen pois sondista, jonka letkun päät tulpataan ja letku otetaan talteen näytteeksi, ja letku huuhdellaan myöhemmin huuhteluhapolla ja neste otetaan näytteeksi. Jos sondin kanavassa ei käytetä letkua, huuhdellaan sondin kanava huuhteluhapolla näytepurkkiin heti näytteenoton jälkeen. Samaa näytepurkkiin huuhdellaan myös samalla huuhteluhapolla suodatinkotelon osat. Näytteiksi valmistellaan myös kemikaalisokea (saman verran absorptioliuosta kuin yhdessä kaasunpesupullossa sekä hieman huuhteluhappoa) ja kenttäsokea. Kenttäsokean eli kenttänollan suodattimelle tehdään kaikki samat toimenpiteet kuin näytteenotossa käytettäville suodattimille, paitsi että sen läpi ei imetä ollenkaan näytekäasua. Kaikki liuosmaiset näytteet punnitaan, jolloin

näytteen pitoisuudesta voidaan laskea näytteessä oleva kokonaispitoisuus tarkasteltavaa alkuainetta, kun liuoksen tiheys tunnetaan. Toinen vaihtoehto on laimentaa näyteliuos tunnettuun tilavuuteen, ja laskea tätä kautta analyytin kokonaispitoisuus. (Freeport Cobalt Oy 2018a; SFS-EN 14385.)

Kvartsikuituinen tai lasikuituinen suodatin liuotetaan näytteineen mikroaaltouunissa typpihapolla ja vetyfluoridilla. Suodatin siirretään PTFE-pinseteillä petrimaljasta teflonputkeen, ja petrimalja huuhdellaan 1,5 ml 65 m-% typpihapolla teflonputkeen. Seuraavaksi teflonputkeen lisätään 2,0 ml 40 m-% vetyfluoridia eli fluorivetyhappoa, sekä sondin ja suodatinkotelon huuhtelusta talteenotettu näyteliuos, sekä toiset 1,5 ml typpihappoa. Suodatin ja näyte liuotetaan liuokseen mikroaaltouunissa, ja ensimmäisen liuotusajan jälkeen liuotusastiaan lisätään vielä 20 ml ionivaihdettua vettä ja 20 ml 5 m-% boorihappoa. Toisen liuotuksen jälkeen liuos siirretään mittapulloon ja laimennetaan tunnettuun tilavuuteen, jonka jälkeen suodatinnäyte on analysointivalmis. Kenttäsokea-suodatinnäyte ja laboratoriosokea eli puhdas suodatin liuotetaan samalla tavalla. Näihinkin liuotuksiin lisätään huuhteluhappoa sen verran kuin keskimäärin sondin ja suodatinkotelon huuhteluun kuluu happoa. Kenttäsokeita ja kemikaalisokeita valmistellaan yksi näyte näytesarjaa kohti, ja laboratoriosokeita valmistellaan yksi kappale analyysiajoa kohti. Usein samalla kertaa analysoidaan usean mittaussarjan näytteitä, jolloin kenttä- ja kemikaalisokeita analysoidaan yksi kappale per näytesarja, mutta laboratoriosokeita analysoidaan vain yksi näyte. (Freeport Cobalt Oy 2018a; SFS-EN 14385.)

Analysoinnissa ja näytteiden käsittelyssä käytetään standardissa SFS-EN 14385 mainittuja liuoksia. Standardissa käytettäville liuoksille on määritetty massaprosenttikoostumus ja tiheys. Lisäksi standardissa vaaditaan, että liuoksissa ei saa olla mitään epäpuhtautta yli 1,0 µg/l. Esimerkiksi huuhteluhappo valmistetaan standardinmukaisesti sekoittamalla 275 ml 65 m-% typpihappoa 300 ml:n ionivaihdettua vettä ja laimentamalla liuos vedellä 1000 ml:n tilavuuteen. Absorptioliuosten koostumus taas on 25 ml typpihappoa (65 m-%), 25 ml vetyperoksidia (30 m-%) ja 450 ml ionivaihdettua vettä. (Freeport Cobalt Oy 2018a; SFS-EN 14385)

5.5 Analysointi

Käsittelyn jälkeen liuosmuodossa olevat näytteet analysoidaan spektrometrisesti esimerkiksi AAS:llä, ICP-MS:llä tai ICP-OES:llä. Freeport Cobalt Oy:llä tähän tarkoitukseen käytetään oman laboratorion ICP-OES-laitetta. Koska suodatinnäytteiden liuotuksessa käytetään vahvoja happoja, pitää analyysilaitteen osien soveltuvuus tällaisille liuoksille varmistaa ennen näytteiden ajamista. Joitakin osia voidaan joutua jopa vaihtamaan, että näytteet saadaan ajettua. Ennen suodatinnäytteiden analysointia valmistellaan myös standardiliuokset laitteen kalibroitua varten. Standardiliuoksiin lisätään kaikkiin standardin SFS-EN 14385 mukaisia liuoksia seuraavasti: 100 ml kylläistä boorihappoliuosta (5 m-%), 15 ml 65 m-% typpihappoa ja 10 ml 40 m-% fluorivetyhappoa. Tämän jälkeen pulloihin pipetoidaan kaupallista sertifioitua standardiliuosta siten, että valmistetaan vähintään kolme eri väkevyyistä standardiliuosta kalibroitaisuoraa varten. Yhteen pulloon ei lisätä ollenkaan valmista standardiliuosta, vaan se jätetään kalibroitinolla-liuokseksi. Kaikki standardiliuokset laimennetaan 500 ml tilavuuteen. Absorptionäytteiden analysointia varten valmistellaan standardiliuos, jossa on 10 mg/l analysoitavia alkuaineita, sekä 20 ml 65 m-% typpihappoa. (Freeport Cobalt Oy 2018a; SFS-EN 14385.)

Suodatinnäytteiden analysointi aloitetaan analyysilaitteen kalibroinnilla. Kalibroitaisuoran korrelaatiokertoimen tulisi olla vähintään 0,98. Lisäksi standardiliuosten pitoisuudet saavat poiketa niiden nimellisarvosta korkeintaan 10 %. Jos tämä ei toteudu, kalibointi uusitaan. Tämän jälkeen laitteella ajetaan näyteliuokset. Joka viidennen näytteen jälkeen välissä ajetaan kalibroitinollaliuos analyysilaitteen kontaminoitumisen estämiseksi. Jos näytteen pitoisuus ei osu kalibroitaisuoran vaihteluvälille, laimennetaan näytettä siten, että sen pitoisuus osuu tuolle välille. Tämä täytyy ottaa huomioon laskennassa. Laitteeseen yhteydessä olevan tietokoneen kautta saadaan analyysitulokset, jotka ovat yksikössä mg/l. Pitoisuuden ja liuoksen massan kautta saadaan laskettua analysoidun alkuaineen massa näytteessä. (Freeport Cobalt Oy 2018a.)

Absorptionnäytteiden analysointi ei vaadi juurikaan erikoisjärjestelyjä. Aiemmin mainittu absorptionnäytteiden standardiliuos ajetaan laitteella ensin, ja analyysituloksista saa poiketa standardiliuoksen nimellisarvosta korkeintaan 10%. Kalibrointinollana toimii puhdas vesi. Seuraavaksi näytteet analysoidaan samaan tapaan kuin suodatinnäytteetkin, ja tulokset saadaan samassa yksikössä mg/l. Analyysituloksista saadaan laskettua analysoidun alkuaineen massa näytteessä alkuaineen pitoisuuden ja näytteen tilavuuden tai massan kautta. Summaamalla kaikista näytteistä (suodatinnäyte ja kaksi absorptio näytettä) saadut alkuaineen massat yhteen, saadaan tulokseksi kyseisen metallin kokonaismassa näytteissä. (Freeport Cobalt Oy 2018.)

5.5.1 Toteamisraja

Toteamisraja analyysille määritetään analysoimalla nollanäytesarja. Nollanäytesarjan tuloksista voidaan laskea raja, jossa analyytti voidaan luotettavasti todeta. Toteamisrajaksi määritellään nollanäytesarjan keskiarvon ja kolminkertaisen keskihajonnan summa. Tällöin voidaan olla varmoja, että analyysituloksen ollessa tätä luokkaa, se ei voi johtua pelkästään satunnaisvaihtelusta. (Hemminki, Hiltunen, Hägg, Järvenpää, Kärhä, Linko, Saarinen & Simonen 2011, 13.)

5.5.2 Määritysraja

Määritysraja määritetään käyttäen mittanormaalia tai varmennettua vertailumateriaalia. Määritysraja on analyysituloksen arvo, joka ilmaisee analyytin määrän kvantitatiivisesti luotettavasti. Vertailumateriaalia käytettäessä analysoidaan useita näytteitä ja tehdään analyysille kalibrointisuora. Tällöin kalibrointisuoran alin piste todetaan analyysin määritysrajaksi. Määritysraja voidaan myös laskea nollanäytesarjan keskihajonnasta, jolloin sen katsotaan olevan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteen keskihajonta. (Hemminki ym. 2011, 13.) Ensiksi mainittu menetelmä määrittää määritysrajan tarkemmin, mutta

jälkimmäinen menetelmä on hyvin käyttökelpoinen silloin, kun analysoitavan analyytin määrä on pääsääntöisesti määritysrajan yläpuolella.

5.6 Tulosten laskeminen

Analyysitulosten saamisen jälkeen tehdään päästölaskenta. Laskentaan tarvitaan analyysitulosten lisäksi näytteenottoaika, kanavan koko, kanavan ja imuyksikön lämpötilat, kaasun virtausnopeus ja tilavuusvirta kanavassa, näytekkaasun tilavuus ja vesisisältö, näytekkaasun kaasukoostumus tilavuusosuuksina sekä kanavan paine ja ilmanpaine. Päästöraja-arvot on yleensä ilmoitettu NTP-oloissa (Suomessa 273 K ja 101,3 kPa), joten päästölaskennan tulokset tulee myös esittää samoissa olosuhteissa (Päästömittausten käsikirja 2007, 46). Mittauskohteen päästöt ilmoitetaan yleensä pitoisuutena yksikössä mg/m^3 , josta voidaan kaasun tilavuusvirran (m^3/h) avulla laskea päästö yksikössä g/h . Kyseisen kohteen vuosipäästö voidaan laskea kertomalla tuntipäästö vuosittaisella käyntiajalla.

Metalli-ilmapäästöjen laskentaan ei ole tällä hetkellä voimassa sovellettavaa standardia. Kumotussa standardissa SFS 3866 on esitetty laskenta, jossa määritetään kuivan kaasun tilavuusvirtaus NTP-oloissa ja hiukkaspäästö gravimetrisesti määritetyn suodatinnäytteen pohjalta. Metallililmapäästöissä voidaan käyttää samaa laskentatapaa, sillä ainoa eroavaisuus gravimetrisesti määritetyn pölypäästön laskentaan on se, että pölynäytteen massa korvataan laskennassa suodatin- ja absorptionäytteistä analyysien avulla saadulla alkuaineen kokonaismassalla. Analyysitulokset esitetään yleensä pitoisuuksina näyteliuoksessa. Kun analysoidun liuoksen tilavuus tai massa ja tiheys tiedetään, voidaan pitoisuudesta laskea alkuaineen massa näytteissä. Standardin SFS 3866 korvasi vuonna 2002 standardi SFS-EN 13284-1, minkä uusimmassa versiossa on laskennan osalta esitetty vain näytekkaasun tilavuuden muuntaminen kaasun tilavuusmittarin olosuhteista kanavan olosuhteisiin, sekä hiukkaspitoisuuden laskeminen gravimetrisen määrittelyn ja tilavuusvirran pohjalta. Standardissa SFS-EN 14385 on esitetty näytekkaasun tilavuuden muuntaminen normaaliolosuhteisiin (NTP) ja alkuaineen pitoisuuden laskeminen

näytekaasussa analyysitulosten pohjalta. Näistä standardeista puuttuu siis kanavan kaasuvirtauksen muuttaminen NTP-olosuhteisiin.

TAULUKKO 3. Laskukaavoissa käytetyt lyhenteet, yksiköt ja arvot (SFS 3866)

| Lyhenne | Selite | Yksikkö | Mistä saadaan? |
|-----------------------|--|----------------------|---------------------------|
| p_{dyn} | Dynaaminen paine | [Pa] | Mittaustuloksista |
| m_c | Lauhtunut vesimäärä | [Pa] | Mittaustuloksista |
| p_a | Ilmanpaine | [Pa] | Mittaustuloksista |
| p_{alip} | Kanavan alipaine | [Pa] | Mittaustuloksista |
| p_s | Kanavan absoluuttinen paine | [Pa] | Mittaustuloksista |
| t_s | Lämpötila kanavassa | [K] | Mittaustuloksista |
| A | Kanavan poikkileikkauksen pinta-ala | [m ²] | Mittaustuloksista |
| V_{wa} | Kaasun tilavuusmittarin lukema | [m ³] | Mittaustuloksista |
| t_a | Lämpötila kaasun tilavuusmittarissa | [K] | Mittaustuloksista |
| $r_{O_2/CO_2/N_2}$ | Kaasun tilavuusosuus | - | Mittaustuloksista |
| T | Näytteenottoaika | [min] | Mittaustuloksista |
| x_p | Pitot-putken korjauskerroin | - | Kalibrointi-todistuksesta |
| m_h | Alkuaineen kokonaismassa näytteissä | [mg] | Analyysituloksista |
| T_p | Prosessin käyntiaika vuodessa | [h] | Prosessitiedoista |
| t_n | Lämpötila normaalitilassa | [K] | Vakio |
| ρ_{vn} | Vesihöyryn tiheys normaalitilassa | [kg/m ³] | Vakio |
| M | Moolimassa | [m ³] | Vakio |
| $V_{O_2n/CO_2n/N_2n}$ | Kaasun moolitilavuus normaalitilassa | [m ³] | Vakio |
| ρ_{dn} | Kuivan kaasun tiheys normaalioolosuhteissa | [kg/m ³] | Lasketaan |
| x_s | Veden ja kuivan kaasun massasuhte | [kg/kg] | Lasketaan |
| ρ_{wn} | Kostean kaasun tiheys normaalitilassa | [kg/m ³] | Lasketaan |
| ρ_{ws} | Kostean kaasun tiheys kanavassa | [kg/m ³] | Lasketaan |

| Lyhenne | Selite | Yksikkö | Mistä saadaan? |
|----------|---|----------------------|----------------|
| v_{vs} | Kostean kaasun virtausnopeus kanavassa | [m/s] | Lasketaan |
| q_{ws} | Kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa | [m ³ /s] | Lasketaan |
| q_{wn} | Kostean kaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa | [m ³ /s] | Lasketaan |
| q_{dn} | Kuivan kaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa | [m ³ /s] | Lasketaan |
| V_{dn} | Kuivatun näytekaasun tilavuus normaaliolosuhteissa | [m ³] | Lasketaan |
| c_m | Metallipitoisuus kuivassa kaasussa normaaliolosuhteissa | [mg/m ³] | Lasketaan |
| q_m | Metallin massavirta kanavassa | [g/h] | Lasketaan |
| m_p | Kokonaispäästö vuodessa | [g] | Lasketaan |

Metalli-ilmapäästömittausten laskenta ja laskukaavat standardin SFS 3866 ja Päästömittausten käsikirjan mukaisesti on esitetty seuraavaksi vaiheittain. Taulukossa 3 on selitetty laskukaavoissa käytetyt lyhenteet ja avattu, mistä kyseinen arvo saadaan.

a) Kuivan kaasun tiheys normaaliolosuhteissa

$$\rho_{dn} = r_{CO2} * \frac{M_{CO2}}{V_{CO2n}} + r_{O2} * \frac{M_{O2}}{V_{O2n}} + r_{N2} * \frac{M_{N2}}{V_{N2n}} \quad (2)$$

b) Veden ja kuivan kaasun massasuhte

$$x_s = \frac{m_c}{V_{dn} * \rho_{dn}} = \frac{m_c}{V_{wa} * \frac{T_n}{T_a} * \frac{p_a}{p_n} * \rho_{dn}} \quad (3)$$

c) Kostean kaasun tiheys normaalitilassa

$$\rho_{wn} = \rho_{dn} * \frac{1+x_s}{1+\frac{x_s * \rho_{dn}}{\rho_{vn}}} \quad (4)$$

d) Kostean kaasun tiheys kanavassa

$$\rho_{ws} = \rho_{wn} * \frac{t_n}{t_s} * \frac{p_s}{p_n} \quad (5)$$

e) Kostean kaasun keskimääräinen virtausnopeus kanavassa

$$v_{ws} = x_p * \sqrt{\frac{2}{\rho_{ws}}} * \frac{1}{k} \sum_{i=k}^k \sqrt{p_{dyn}} \quad (6)$$

f) Kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa

$$q_{ws} = v_{ws} * A \quad (7)$$

g) Kostean kaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa

$$q_{wn} = q_{ws} * \frac{t_n}{t_s} * \frac{p_s}{p_n} \quad (8)$$

h) Kuivan kaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa

$$q_{dn} = q_{wn} * \frac{1}{1 + \frac{x_s * \rho_{dn}}{\rho_{vn}}} \quad (9)$$

i) Kuivatun näytekaasun tilavuus normaaliolosuhteissa

$$V_{dn} = V_{wa} * \frac{T_n}{T_a} * \frac{p_a}{p_n} \quad (10)$$

j) Metallipitoisuus kuivassa kaasussa normaaliolosuhteissa

$$c_m = \frac{m_n}{V_{dn}} \quad (11)$$

k) Alkuaineen massavirta kanavassa

$$q_m = c_m * q_{dn} \quad (12)$$

l) Vuosipäästö

$$m_p = q_m * T_p \quad (13)$$

Ensin lasketaan kuivan kaasun tiheys normaaliolosuhteissa, johon tarvitaan tieto kaasukomponenttien tilavuusosuuksista (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS 3866). Kaikkien kaasujen, joiden tilavuusosuus on yli 2%, tilavuusosuudet tulee selvittää (SFS 5624). Kaavassa 2 on mainittu vain happi, typpi ja hiilidioksidi, mutta muutkin kaasut täytyy muistaa ottaa samalla tavalla huomioon (SFS 3866).

Veden ja kuivan kaasun massasuhde saadaan jakamalla lauhtuneen vesimäärän massa normaaliolosuhteisiin muutetun kuivatun näytekaasun massalla. Kosteussuhteen, kuivan kaasun tiheyden ja vesihöyryn tiheyden avulla saadaan laskettua kostean kaasun tiheys

NTP-olosuhteissa. Jos näytekaasussa on ollut kosteutta yli kastepisteen vesipitoisuusarvon, lasketaan kostean kaasun tiheys käyttäen massasuhteena kastepistettä vastaavaa vesipitoisuuden arvoa, sillä kastepisteen vesipitoisuusarvon ylittävä vesimäärä on kaasussa pisaroina, eikä tällöin vaikuta kaasun tiheyteen (Päästömittausten käsikirja 2007, 16-17). Kanavan olosuhteisiin kostean kaasun tiheys saadaan muutettua kanavan paineen ja lämpötilan avulla. Kun kostean kaasun tiheys kanavassa tunnetaan, voidaan pitot-putkella mitattujen dynaamisten paineiden avulla laskea kaasun keskimääräinen virtausnopeus kanavassa. Kaavassa oleva k tarkoittaa mittauspisteiden lukumäärää. Eli kaavassa käytännössä otetaan kaikista dynaamisista paineista neliöjuurien keskiarvo, josta keskimääräinen virtausnopeus lasketaan. Jos mittauksessa on käytetty S-pitot-putkea, pitää korjauskerroin muistaa ottaa huomioon laskennassa. (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS 3866.)

Kaasun tilavuusvirta kanavassa saadaan laskettua virtausnopeuden ja kanavan poikkileikkauksen pinta-alan kertolaskuna. Kaasun tilavuusvirta muunnetaan ensin normaaliolosuhteisiin ja sen jälkeen kuivalle kaasulle. Päästön laskemista varten lasketaan kuivatun näytekaasun tilavuus normaaliolosuhteissa. Analyysituloksista saatu metallin kokonaismassa näytteissä jaetaan tällä kaasutilavuudella, jolloin saadaan kaasun metallipitoisuus NTP-oloissa. (Päästömittausten käsikirja 2007; SFS 3866). Metallipitoisuus kaasussa on päästömittauksen tulos, josta voidaan laskea päästö ajanyksikköä kohti. Jokaisesta samasta kohteesta otetusta mittauksesta, joita suositellaan otettavaksi kolme kappaletta, lasketaan kaasun metallipitoisuus, ja kokonaispäästö lasketaan pitoisuustulosten keskiarvosta. Jos jokin tulos poikkeaa muista reilusti, vois syynä olla näytteenoton epäonnistuminen tai näytteen kontaminoituminen, jolloin kyseinen näyte tulee hylätä. Metallipäästö ajanyksikköä kohti voidaan ilmaista esimerkiksi metallin massavirtana kanavassa tai kokonaisvuosipäästönä. Massavirta päästölle lasketaan kertomalla pitoisuus tilavuusvirran kanssa. Vuosipäästö taas lasketaan kertomalla massavirta kyseisen prosessin vuosittaisella käyntiajalla.

Kun näytteenotto on suoritettu sivuvirtaisena, tulee laskentaan muutamia poikkeuksia. Tällöin laskennassa täytyy muistaa, että suodattimen läpi on virrannut koko kaasumäärä,

eli yhteensä molempien kaasukellojen lukema. Absorptiopullojen läpi on taasen johdettu vain sivuvirran kaasumäärä. Tässä tapauksessa käytetään kaavaa:

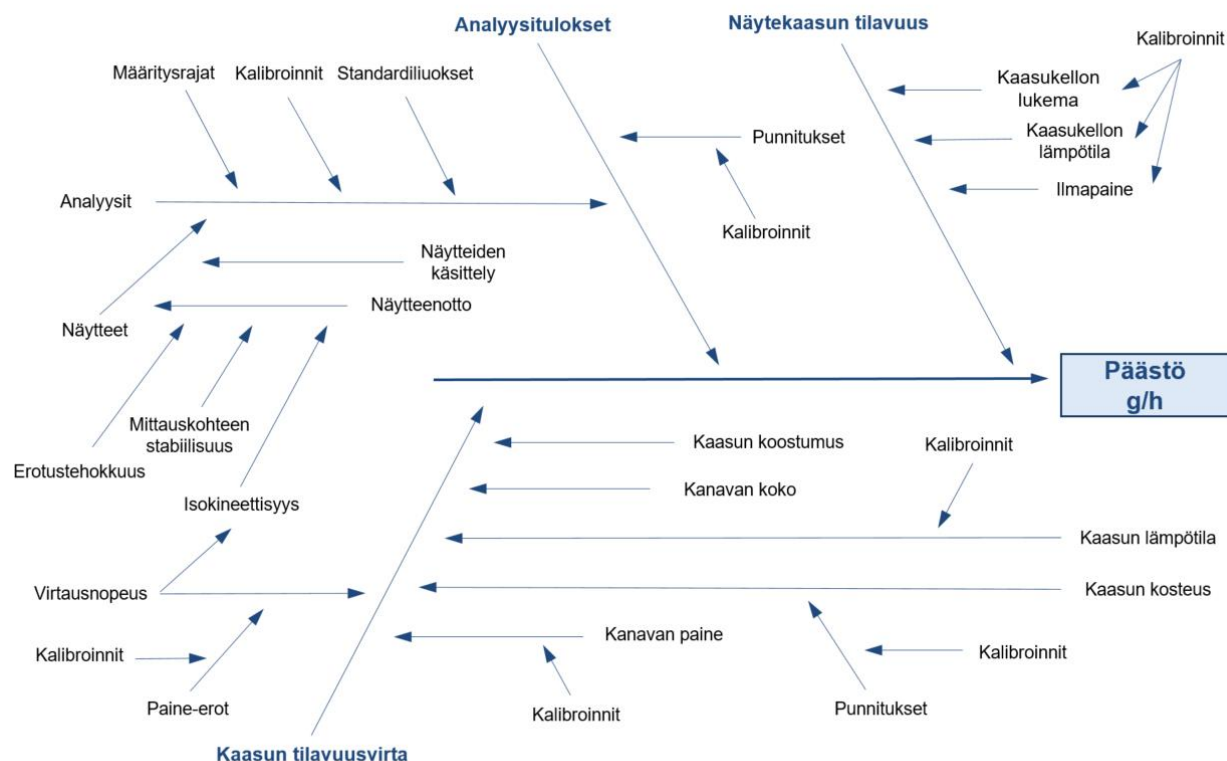
$$C_m = \frac{m_n(\text{suodatin})}{V_{dn}(\text{kokonais})} + \frac{m_n(\text{absorptio})}{V_{dn}(\text{sivuvirta})} \quad (14)$$

Sivuvirtaisen näytteenoton tapauksessa kaava 14 siis korvaa kaavan 11. Lisäksi tällöin kaavalla 10 pitää laskea molemmat arvot $V_{dn}(\text{kokonais})$ ja $V_{dn}(\text{sivuvirta})$. (SFS-EN 14385.)

5.7 Kokonaisepävarmuuden määrittäminen

Mittausepävarmuuksien määritystavat voidaan karkeasti jakaa kahteen luokkaan. Tyypin A epävarmuudet voidaan määrittää tilastollisin menetelmin, toisin kuin tyypin B epävarmuudet. Aiemmin edellä mainituista epävarmuustypeistä on käytetty nimityksiä satunnaisepävarmuus ja systemaattinen epävarmuus. Mittauksen toistettavuus on hyvä esimerkki tyypin A epävarmuudesta. Tyypin B epävarmuudet voi selvittää esimerkiksi kalibrointitodistuksista, aiemmasta mittauskokemuksesta tai arvioimalla. (Hemminki ym. 2011.)

Olennainen osa epävarmuustarkastelua on epävarmuuslähteiden tunnistaminen. Mittaus ei voi olla tarkempi kuin se epävarmuus, jolla mittalaitteet on kalibroitu. Mittalaitteen epävarmuuden lisäksi tyypillisiä mittausepävarmuuden lähteitä ovat muun muassa ympäristöstä ja olosuhteista aiheutuva epävarmuus, mitattavasta kohteesta aiheutuva epävarmuus, näytteenoton ja -käsittelyn epävarmuus sekä mittajaasta aiheutuva epävarmuus. (Hemminki ym. 2011).



KUVIO 1. Kalanruotokaavio, jossa esimerkkejä metalli-ilmapäästömittausten mahdollisista epävarmuuslähteistä (SFS 3866; Hemminki ym. 2011)

Mittaajan oma kokemus ja asiantuntemus, sekä huomiot omasta toiminnastaan ja mittauslaitteiston sekä –kohteen toiminnasta mittauksen aikana ovat olennaisia asioita epävarmuuslähteiden tunnistamisessa. Tuloksen yhteydessä esitettävään kokonaisepävarmuuteen huomioidaan mittausmenetelmän ja mittauslaitteiden aiheuttama epävarmuus. Esimerkiksi mittaajasta, mittauskohteesta tai sääolosuhteista aiheutuvaa epävarmuutta ei oteta tässä huomioon, vaan tulokseen mahdollisesti vaikuttavat tekijät ilmoitetaan raportissa muulla tavoin, esimerkiksi sanallisesti. (Lepistö 2018.) Kuviossa 1 on esimerkkejä metalli-ilmapäästömittausten mahdollisista epävarmuuslähteistä. Kuviosta näkee, miten minkäkin yksittäisen mittauksen epävarmuus voi vaikuttaa ilmapäästömittauksen tuloksia laskettaessa.

Mittausraportissa tulee ilmoittaa mittaustuloksen yhteydessä absoluuttinen tai suhteellinen kokonaisepävarmuus. Absoluuttinen epävarmuus ilmoitetaan samassa yksikössä kuin itse tulos. (Hemminki ym. 2011.) Sekä tyypin A että B epävarmuudet voidaan ilmoittaa laskennallisesti. Mittaustuloksen kokonaisepävarmuus saadaan laskettua kaikkien erillisten osittaistekijöiden osittaisepävarmuuksien pohjalta. Epävarmuuden laskemisesta esitetään laajasti niin sanotussa GUM:issa ja tätä dokumenttia ilmalaadun mittauksiin soveltavassa standardissa SFS-EN ISO 20988. Metallilämpöpäästömittauksissa tyypin A epävarmuutta on hankala laskea, sillä otanta jää pieneksi. Pienen otannan takia tilastollinen epävarmuusanalyysi ei anna kovin tarkkaa kuvausta todellisesta tyypin A epävarmuudesta. Tyypin B epävarmuus voidaan myös laskea. Tämän laskennan pohjana käytettävät tiedot saadaan yleensä muualta kuin mittausdatasta, kuten esimerkiksi kalibroititodistuksista, käsikirjoista sekä mittajaan kokemuksesta ja asiantuntemuksesta. Tällaisessa tapauksessa jo epävarmuuslaskennan lähtöarvot voivat olla arvioita. Täten laskennallinenkin epävarmuuden määrittäminenkin perustuu usein mittajaan arvioon. (JCGM 2008; SFS-EN ISO 20988.)

5.8 Tulosten raportointi

Päästömittausten tulokset esitetään mittausraportissa. Jotta tuloksia voidaan tarkastella luotettavasti, pitää raportissa kuvata kaikki olennainen mittauksiin liittyvä taustatieto. Mittausraportissa tulisi kuvata ainakin seuraavat asiat:

- Mittausten toimeksiantaja
- Mittausten suorittajat
- Analysoiva laboratorio
- Mittausten tarkoitus ja mitattavat komponentit
- Mittausten ajankohta
- Mittausolosuhteet
- Mittauslaitteisto

- Mittausmenetelmät standardeihin viitaten
- Laitoksen toiminnan kuvaus
- Päästökohteiden kuvaus
- Päästökohteiden prosessitiedot mittauksen ajalta
- Mittaus- ja analyysitulokset
- Laskennan vaiheet
- Epävarmuustarkastelu
- Tulosten esittäminen (SFS-EN 15259.)

Lisäksi laboratorion analyysitodistukset ja laitoksen päästömittaussuunnitelma on hyvä liittää päästömittausraportin liitteeksi (SFS-EN 15259). Raportissa päästölaskennan tulokset esitetään kohteittain samassa yksikössä kuin kyseisen päästön raja-arvo on laitoksen ympäristölupamääräyksissä annettu.

6 YHTEENVETO

Metalli-ilmapäästömittausten luotettavaa ja asianmukaista suorittamista varten täytyy tuntea mittaamiseen liittyviä asioita laaja-alaisesti. Näytteenoton perusteiden lisäksi asiantuntemusta vaatii oikeanlaisen laitteiston ja mittausmenetelmän valinta kemiallisen prosessiteollisuuden vaihteleviin mittauskohteisiin. Sen lisäksi, että tuntee asiaan kuuluvat standardit ja ohjeistukset, täytyy niitä myöskin osata soveltaa silloin, kun mittausolosuhteet niin vaativat. Mitattavien kohteiden prosesseja on syytä tuntea sen verran, että tuloksista pystyy tekemään luotettavia johtopäätöksiä.

Ilmapäästömittausten käytännön suorittaminen voi olla mittaajalle rankkaa. Muistettavia asioita on paljon, fyysinen kuorma laitteistoa liikutellessa on suurta, ja mittausten seuranta ja odottelu voi olla pitkäväteistä. Työolosuhteetkin voivat olla haastavia esimerkiksi sään tai mittauskohteen sijainnin vuoksi. Mahdollisesti pitkän ja rankan mittauspäivän jälkeen täytyy mittaajalta vielä löytyä tarkkuutta näytteiden käsittelyssä.

Näytteiden analysointi on täysin oma puolensa. Onkin yleistä, että analyysit suorittavat eri henkilöt kuin mittaamisen. Analyysien jälkeen melko monimutkainen laskenta vaatii myös tarkkuutta, ja tulosten tarkastelussa joutuu mittaustapahtuman käymään vielä uudelleen lävitse mielessään. Luotettavan tuloksen taustalla on useampi rinnakkainen näyte, tarpeellinen määrä taustatietoa mittauskohteen prosessista, huolella täytetty mittauspöytäkirja ja huolella tehty epävarmuustarkastelu. Epävarmuustarkastelussa täytyy muistaa ottaa huomioon kaikki laitteista, olosuhteista, mittaajasta, analysoinnista ja laskennasta ynnä muista metalli-ilmapäästömittaukseen liittyvistä tekijöistä aiheutuvat epävarmuustekijät.

Tämän opinnäytetyön tekemisen avulla kehitin omaa ammattitaitoani aiheeseen liittyen. Samoin myös työn toimeksiantajan tavoitteet täyttyivät informaation kokoamisen kautta. Tämä opinnäytetyö tulee toimimaan hyvänä pohjana toimeksiantajan sisäisille ohjeistuksille ilmapäästömittausten suorittamista varten. Eniten tämän työn tekemisestä

oli kuitenkin hyötyä työtehtävääni perehtymiselle ja omalle ammattitadon kehitykselle. Aiheesta olisi voinut kirjoittaa vielä laueamminkin muun muassa analysointiin ja epävarmuuslaskentaan liittyen, mutta koen että aiheen rajaus oli onnistunut.

LÄHTEET

Annala, T., Hemminki, S., Junttila, M., Laukkarinen, A., Rantala, M. & Saastamoinen, J. 2000. Ympäristömittausten luotettavuus. Ympäristömittauksia koskevien säädösten tarkastelu. Saatavissa: <http://docplayer.fi/5963508-Ymparistomittausten-luotettavuus.html>. Viitattu 25.1.2018.

Aunela-Tapola, L., Jormanainen, P., Laukkarinen, A., Mehtonen, A., Puustinen, H., Salmikangas, T., Tolvanen, M. & Vahlman, T. 1996. Päästömittausten laadunvarmistus. Päästöjen määrittämisen epävarmuuteen vaikuttavat tekijät. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita. Espoo. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1996/T1799.pdf>. Viitattu 25.1.2018.

CEN/TR 17078. Stationary source emissions. Guidance on the application of EN ISO 16911-1. 2017. Suomen standardoimisliitto SFS.

Cusano, G., Farrell, F., Gonzalo, M., Remus, R., Roudier, S. & Sancho, L. 2016. Best available techniques (BAT) reference document for the non-ferrous metals industries. Saatavissa: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM/JRC107041_NFM_bref2017.pdf. Viitattu 7.3.2018.

Direktiivi teollisuuden päästöistä. 2010/75/EU. Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075>. Viitattu 5.3.2018.

European Commission. 2003. Reference document on the general principles of monitoring. Saatavissa: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mon_bref_0703.pdf. Viitattu 8.3.2018.

European Commission. 2017. JRC reference report on monitoring of emissions to air and water from IED installations. Revised final draft. Saatavissa: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/ROM/ROM_RFD_2017-06-05.pdf. Viitattu 12.3.2018.

FINAS. 2016. Akkreditointi. Saatavissa: <https://www.finas.fi/akkreditointi/Sivut/default.aspx>. Viitattu 12.4.2018.

Freeport Cobalt Oy. 2018a. Ilmapäästömittaukset – alkuaineanalytiikka. Sisäinen tiedonanto.

Freeport Cobalt Oy. 2018b. Päästömittaussuunnitelma 2018. Sisäinen tiedonanto.

Hemminki, S., Hiltunen, E., Hägg, M., Järvenpää, E., Kärhä, P., Linko, L., Saarinen, P. & Simonen, S. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Mittatekniikan keskus MIKES. Espoo.

ISO 5725-2. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. 2002. International organization for standardization.

JCGM. 2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. GUM 1995 with minor corrections.

Laki ympäristövaikutusten arviointimenettelystä. 16.5.2017/252. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/smur/2017/20170252>. Viitattu 25.1.2018.

Lepistö, J. 2018. Henkilökohtainen tiedonanto. 29.3.2018.

METLAB Miljö AB. 2018. STL Gas Sampler. Saatavissa: <http://www.metlab.se/stl-gas-sampler/>. Viitattu 27.3.2018.

Pellikka, T. & Puustinen, H. 2008. Ohjeistus päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2008/VTT-R-11101-08.pdf>. Viitattu 25.1.2018.

Päästömittausten käsikirja. Osa 1. Päästömittaustekniikan perusteet. 2007. VTT Prosessit. Saatavissa: <https://ilmansuojeluyhdistys.files.wordpress.com/2015/05/osa1.pdf>. Viitattu 25.1.2018.

SFS 5624. Ilmansuojelu. Päästöt. Savukaasun tilan määrittäminen. 1990. Suomen standardoimisliitto SFS.

SFS-EN 13284-1. Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Part 1: Manual gravimetric method. 2017. Suomen standardoimisliitto SFS.

SFS-EN 14385. Stationary source emissions. Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V. 2004. Suomen standardoimisliitto SFS.

SFS-EN 15259. Air quality. Measurement of stationary source emissions. Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report. 2008. Suomen standardoimisliitto SFS.

SFS-EN ISO 16911-1. Stationary source emissions. Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts. Part 1: Manual reference method. 2013. Suomen standardoimisliitto SFS.

SFS-EN ISO 20988. Air quality. Guidelines for estimating measurement uncertainty. 2007. Suomen standardoimisliitto SFS.

SFS-EN ISO/IEC 17025. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. 2017. Suomen standardoimisliitto SFS.

SKS Automaatio Oy. Miten toimii TE-anturi (termoelementti)? Saatavissa:
<http://www.skssensors.fi/faq/miten-te-anturi-toimii/>. Viitattu 3.4.2018.

Suomen ympäristökeskus SYKE. 2017. Paras käyttökelpoinen tekniikka BAT.
Saatavissa: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Paras_tekniikka_BAT.
Viitattu 25.1.2018.

Ympäristönsuojelulaki. 1.9.2017/527. Saatavissa:
<https://www.finlex.fi/fi/laki/smur/2014/20140527>. Viitattu 25.1.2018.